Chromatografische Untersuchungen mit hochkompressiblen mobilen Phasen

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegt von

Karl Heinz Pickel

Erlangen 1986

1986 № 240

Chromatografische Untersuchungen mit hochkompressiblen mobilen Phasen

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegt von

Karl Heinz Pickel

Erlangen 1986

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der Einreichung : 12.2.1986
Tag der Promotion : 18.4.1986
Dekan : Prof.Dr.Ing. H. Brand
Berichterstatter : Prof.Dr. S. Peter
Prof.Dr. H. Tiltscher

Herrn Prof. Dr. S. Peter, unter dessen Leitung diese Arbeit am Institut für Technische Chemie II der Universität Erlangen - Nürnberg angefertigt wurde, danke ich ganz besonders für die Förderung meiner Arbeit und die Unterstützung bei ihrer schriftlichen Abfassung.

Allen Mitarbeitern und Kollegen am Institut danke ich für nützliche Anregungen und Diskussionen.

Meiner Frau und meinen Kindern danke ich für die Geduld und das Verständnis, während der Anfertigung meiner Arbeit.

Erlangen, im Februar 1986 Karl Heinz Pickel

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0012

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Grundlagen	2
2.1	Chromatografische Beurteilungsmethoden	3
3.	Aufbau des Fluidchromatographen	7
3.1	Die Druckerzeugung	10
3.2	Die Druckregelung	11
3.3	Die Probenaufgabe	12
3.4	Das Trennsystem	13
3.5	Die Detektion	13
3.5.1	Infrarot - Detektion	13
3.5.2	Infrarot - HD - Küvetten	14
3.5.3	Kohlendioxid als Lösungmittel bei Infrarotdetektion	15
3.5.4	Ultraviolett-Detektion	17
3.6	Das Entspannungssystem	17
4.	Aufbau der Hochdruckapparaturen für NCFC-Messungen	18
4.1	Der Rührautoklav mit NCFC - Anschluss	19
4.2	Der volumenvariable Autoklav	21
5.	Anwendung der Fluidchromatographie auf praktische Probleme	23
5.1	Verteilungskoeffizienten im System Kohlendioxid-Rohöl	23
5.1.1	K-Faktoren von Paraffinen im System Kohlendioxid-Rohöl	26
5.1.2	K-Faktoren von Aromaten im System Kohlendioxid-Rohöl	35
5.1.3	Fettsäuremethylester analysiert mit IR-Detektion	42
5.2	Der Einfluss der Teilchengrösse bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen	45
5.3	High - Speed - Analytik mit dem Fluidchromatographen	48
5.4	Vergleich unterschiedlicher Fluide	54

5.4.1 Kohlendioxid als mobile Phase 56
5.4.2 Distickstoffmonoxid als mobile Phase 59
5.4.3 Propan als mobile Phase 62
5.4.4 Propylen als mobile Phase 68
5.4.5 Schwefelhexafluorid als mobile Phase 71
5.4.6 Vergleichende Betrachtung der untersuchten mobilen Phasen 74
5.4.7 Auswirkungen der verschiedenen mobilen Phasen als Lösungsmittel, auf die UV-Absorption der untersuchten Aromaten 78

6. Diskussion und Ausblick 79

7. Fehlerbetrachtung 80

8. Literaturverzeichnis 81

9. Anhang

Zusammenfassung

Eine Apparatur, zur chromatografischen Analyse mit Hilfe hochkompressibler mobiler Phasen wurde entwickelt. Bei Temperaturen bis 250 Grad Celsius sind damit Druckprogramme bis 250 bar und mittlere lineare Geschwindigkeiten bis 5cm/sek als Analysenbedingungen einstellbar. Druckgradienten bis 100 bar/Min können mit der entwickelten Apparatur eingestellt werden.
Fur die UV - Detektion standen handelsübliche Küvetten zur Verfügung. Für die IR-Detektion wurden druckfeste Küvetten entwickelt, mit denen Hochdruckspektren bis 600 bar gemessen und chromatografische Analysen bis 250 bar durchgeführt wurden.
Es wurden Analysen mit verschiedenen Verbindungen als mobile Phasen durchgeführt, und die Ergebnisse miteinander verglichen.
Die UV-Spektren verschiedener Verbindungen, die als mobile Phase geeignet sind, wurden vermessen, um die spektroskopischen Fenster zu erfassen und zu prüfen ob sie eine spektroskopische Detektion zulassen.

In diesem Zusammenhang wurden für mehrere Komponenten eines Aromatengemisches die UV-Spektren dieser Komponenten in Lösung in den verschiedenen mobilen Phasen gemessen.

Untersucht wurde das Trennverhalten von polaren und unpolaren stationären Phasen bei verschiedenen mobilen Phasen.
Mit Kohlendioxid als mobile Phase wurden keine wesentlichen Unterschiede in der Trennleistung der polaren oder unpolaren stationären Phase beobachtet. Bei unpolaren mobilen Phasen, wie zum Beispiel Propan und Propylen war die Trennwirksamkeit der polaren stationären Phasen erheblich grösser als die der unpolaren stationären Phase.

Versuche mit kurzen Säulen und sehr kleinen Partikelgrössen der stationären Phase zeigen, dass die Analysenzeiten mit dieser Methode noch beachtlich reduziert werden können.

Aus den Messdaten können, für die Trennung von Gemischen aus Paraffinen und Aromaten, die analytischen Bedingungen für die Fluidchromatografie mit den untersuchten mobilen Phasen entnommen werden.

Die Kopplung der Fluidchromatografie mit Phasengleichgewichtsmessungen wurde am Beispiel des Systems Kohlendioxid - Rohöl untersucht.
Dabei konnte gezeigt werden, dass die Kopplung von Fluidchromatografie mit Phasengleichgewichtsmessungen unter Druck eine wesentliche Verbesserung der Messtechnik mit sich bringt.
Das gilt besonders für die Untersuchung des Druckeinflusses auf Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte.

1.Einleitung

Durch das Interesse der Lebensmitteltechnologie, physiologisch bedenkliche Lösungsmittel zu ersetzen, ist die Anwendung komprimierter Gase als Extraktionsmittel in den letzten Jahren ständig gestiegen.
Die Extraktion von Coffein (14-17), Nikotin (13), Hopfen (13,18,19), Speiseölen (20-25), Alkohol (26,27), Lecithin (28), Aromen und Gewürzen (13,29), wurden untersucht.
Da die Gasextraktion in hinsicht auf die Temperaturbelastung ein besonders schonendes Trennverfahren darstellt ist ihre schnelle Verbreitung, bei der Trennung temperaturempfindlicher Substanzen, zum Beispiel in der Pharmazie zu erwarten (13).
Weitere Anwendungsvorschläge wurden fur die Kohle- und Erdölextraktion (30-35), und die Feststoffabtrennung aus viskosen Flüssigkeiten (36-38) gemacht.
Die Entasphaltierung von Destillatrückständen hat bereits Eingang in die Technik gefunden.
Die technische Anwendung der Fluidextraktion setzt jedoch die genaue Kenntnis der Phasengleichgewichte, sowie die Kenntnis der optimalen Betriebsparameter von Extraktionsanlagen voraus.
Diese wichtigen Messwerte können im Hochdruckbereich entweder mit den bekannten statischen oder dynamischen Verfahren, wie sie in der Literatur bereits beschrieben sind (11,12) erhalten werden , oder mit dem Fluidchromatographen gemessen werden.
Es wird in dieser Arbeit eine Apparatur beschrieben, die Analysen unter Hochdruck ohne Entspannung der Proben ermöglicht. Die Vermessung von Phasengleichgewichten und Betriebsparametern für die HD-Extraktion ist damit ohne Fehler durch entspannen bei der Probenahme möglich.
K-Faktoren und Diffusionskoeffizienten wurden gemessen, Analysen von Naturstoffgemischen durchgeführt. Von den bisher in der Literatur beschriebenen Geräten dieser Art unterscheidet sich diese Apparatur dadurch, dass sie, für die Erzeugung der mobilen Phase, keine modifizierten HPLC-Bauteile verwendet.

2.Grundlagen

Chromatografische Verfahren, bei denen als mobile Phase überkritische Gase, oder Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Gebietes, verwendet werden, bezeichnet man als " Near Critical Fluid Chromatography " (NCFC).

Klesper, Corwin und Turner zeigten erstmals 1962 die analytische Anwendung überkritischer Gase bei der Trennung von Porphyrinen mit überkritischen fluorierten Kohlenwasserstoffen als mobile Phase (1).
In den Arbeiten von Giddings (3,4,5) wurden vier Jahre später die analytischen Zusammenhange zwischen der Dichte und der Löslichkeit, besonders von hochmolekularen Stoffen, in überkritischen Phasen mit ihren Auswirkungen auf die Analytik gezeigt.
Darauf folgende Arbeiten von Sie und Rijnders befassten sich umfassend mit dem Einfluss von Druck, Temperatur, mobilen - und stationären Phasen auf den Trennvorgang (6-10).
In den 70er -Jahren wurden die Möglichkeiten der SFC von verschiedenen Arbeitsgruppen und Autoren weiterentwickelt (39-40). Die Arbeiten zeigten theoretische Ansätze zur Beschreibung des Verhaltens komprimierter Gase als mobile Phase, qualitativ analytische Untersuchungen wurden durchgeführt und von Künzel (46) wurden die K-Faktoren einer grossen Zahl von Schleppmitteln, in Systemen mit Kohlendioxid, fluidchromatografisch vermessen
Neuere Arbeiten brachten Fortschritte in der SFC bei der Bestimmung von Kapazitätsverhältnissen und Diffusionskoeffizienten (50), beim Einsatz von Kapillarsäulen (51), apparativ mit der Dichteprogrammierung (53) und bei der präparativen Anwendung (54).

Wesentliche Fortschritte für die analytische Anwendung wurden jedoch erst durch die Einführung neuer stationärer Phasen für die Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit kleinen Partikelgrössen (3 µm) erreicht.
Diese stationären Phasen sind für überkritische Gase besonders geeignet.Wegen der geringen Viskosität der mobilen Phasen (die Viskosität ist 1-2 Zehnerpotenzen geringer als die von Flüssigkeiten) entsteht nur ein relativ geringer Druckverlust in der Säule. Dies lässt hohe lineare Geschwindigkeiten der mobilen Phase zu, die Folge sind hohe Trenngeschwindigkeiten, eine hohe Anzahl theoretischer Stufen pro Meter und ein günstigeres Signal - Rauschverhältnis.
Der Zusammenhang zwischen Partikelgrösse und Trennleistung verschiedener stationärer Phasen wurde besonders von der Arbeitsgruppe um Gere (47-49) untersucht.

2.1 Chromatografische Beurteilungsmethoden

Für die Beurteilung einer chromatografischen Analyse sind grundsätzliche Kennwerte in dem Chromatogramm enthalten. Wenn der Volumendurchsatz der mobilen Phase gemessen wird und die stationäre Phase mit Volumen und Porosität bekannt ist, lassen sich die wesentlichen Kennziffern fuer die Beurteilung einer Trennung berechnen.

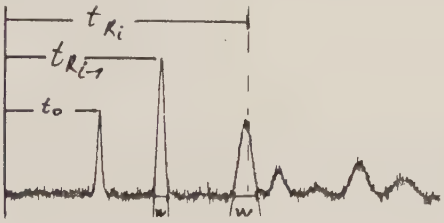


Abb.1 : Chromatografische Parameter

Die Kennzahlen eines Chromatogramms sind die Retentionszeiten eines Peaks und seine zeitliche Breite. Diese Werte werden wie aus Abb. 1 ersichtlich ausgemessen.

Es sind dies:

t_0 = Die Retentionszeit einer Substanz die ohne Verzögerung durch Wechselwirkung mit der stationären Phase durch die Säule transportiert wird.

t_{R_i} = Die gesamte Retentionszeit der Komponente i bei Wechselwirkung mit der stationären Phase

$t_{R_i} - t_0$ = Wird als Nettoretentionszeit bezeichnet

Das Kapazitätsverhältnis k_i ist wie folgt definiert:

$$K_i = \frac{t_{R_i} - t_0}{t_0} = \frac{\text{Nettoretentionszeit}}{\text{Retentionsz. ohne Verz.}}$$

Die Selektivitat α zwischen zwei Substanzen wird wie folgt berechnet:

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{ gilt für zwei benachbarte Peaks 1 und 2 mit } k_2 > k_1)$$

Da sich in den bereits genannten Grössen keine Verminderung der Trennleistung durch Bandenverbreiterung aufgrund der Wechselwirkung der Substanzen mit der stationären Phase ausdrückt wird die Auflösung R einer Säule wie folgt definiert.

$$R = \frac{t_2 - t_1}{(w_2 + w_1)/2}$$

w = Peakbreite auf Basislinienhöhe wie in Abb.1 definiert

Eine für die Praxis ausreichende Trennung wird mit einer Auflösung von 1.5 erreicht. Die Auflösung ist eine für eine Säule und ein Stoffpaar konstante Grösse und kann zur Beurteilung der Trennleistung einer Säule herangezogen werden. Verschlechtert sich die Trennleistung einer Säule durch Verunreinigungen oder Kanalbildung etc., so verringert sich die Auflösung für die Kontrollsubstanzgruppe

Die aus der Trennung zweier Substanzen resultierende Zahl theoretischer Stufen N kann wie folgt (47) berechnet werden :

$$N = 16\, R^2 \left[\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right]^2 \left[\frac{k_i + 1}{k_i}\right]^2$$

Eine weitere Berechnungsmethode für die Zahl der Höhenequivalente einer theoretischen Stufe beruht auf empirischen Faktoren.

$$N = 5.54 \left[\frac{t_{R_i}}{w_{1/2}}\right]^2$$

N = Bodenzahl
t_{R_i} = Retentionszeit
$w_{1/2}$ = Peakbreite in halber Höhe

Die bekannteste Berechnungsmethode zur Ermittlung der Bodenzahl N ist die Berechnung mit der van Deemter-Gleichung.
Damit wird das HETP (hight equivalent of a theoretical plate) wie folgt ermittelt:

$$HETP = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\,\bar{u}$$

$$A = 2\,\lambda\, dp$$

$$B = 2\,\gamma\, Dm$$

$$C = \frac{1 + 6k + 11\,(k)^2}{96\,(1 + k)^2} * \frac{dp^2}{Dm}$$

λ = Packungsfaktor
γ = Konstante, berücksichtigt die Behinderung der Diffusion durch die Packung
dp = Korndurchmesser
Dm = Diffusionskoeffizient des Substrats in der mobilen Phase
$\bar{u}$ = mittlere lineare Geschwindigkeit der mobilen Phase

$$N = \frac{L}{HETP} \quad \text{mit L = Länge der Säule}$$

Wird die chromatografische Säule durch eine Kapillare ausreichender Länge (ca. 100m) ersetzt können Diffusionskoeffizienten gemessen werden. Vorausgesetzt die Wechselwirkung mit der Innenwand der Kapillare kann vernachlässigt werden.

Dies trifft zu wenn:

$$\frac{D_{eff}}{\bar{u}} * L < 0.01$$

D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient
$\bar{u}$ = mittlere lineare Geschwindigkeit der mobilen Phase
L = Länge der Säule

Ist diese Bedingung erfüllt, ergibt sich für das Konzentrationsprofil eingeschleuster, und mit der mobilen Phase durch die Kapillare tranportierter Substanzen eine näherungsweise, symmetrische Gauss-Verteilung.

Für die Varianz dieser Gauss-Verteilung in Längeneinheiten gilt:

$$\sigma_i^2(z) = 2 * D_{eff} * t_{Ri}$$

Der Zusammenhang zwischen D_{eff} und binären Diffusionskoeffizienten ist, für laminare Strömungsverhältnisse gegeben durch

$$D_{eff} = D_{1i} + \frac{r_o^2 * \bar{u}}{48\ D_{1i}}$$

D_{1i} = binärer Diffusionskoeffizient
r_o = Innendurchmesser der Kapillare

Damit lässt sich der binäre Diffusionskoeffizient durch die messbare Peakverbreiterung einer Substanz, während ihres Transports mittels der mobilen Phase durch die Kapillare, ermitteln.

3. Aufbau des Fluidchromatographen.

Das Gesamtsystem besteht wie in Abb. 2 dargestellt aus sechs aufeinander folgende Funktionseinheiten. Druckerzeugung - Druckregelung - Probenaufgabe - Trennsystem - Detektion - Entspannung.

Die Aufbereitung der mobilen Phase erfolgt in der Druckerzeugung durch umkondensieren des verwendeten Gases, Druckerhöhung mit Druckumsetzer und Pulsationsdämpfung mittels Puffervolumen.
Nach Filtration im flüssigen Zustand wird in der Druckregeleinheit der gewünschte Druck oder Druckgradient eingestellt.
Mehrere Einlass-Systeme mit unterschiedlichen Probeschleifen ermöglichen die Auswahl der passenden Probenmenge.
Es schliesst sich ein Aluminiumblockofen für die Thermostatisierung der Säulen an.
Die Detektion erfolgt unter Druck mit IR- und UV-Spektrometern.
Anschliessend wird die mobile Phase in zwei Stufen entspannt und bei niedrigem Druck der Gasdurchsatz geregelt und auf einem Durchflussmesser angezeigt.

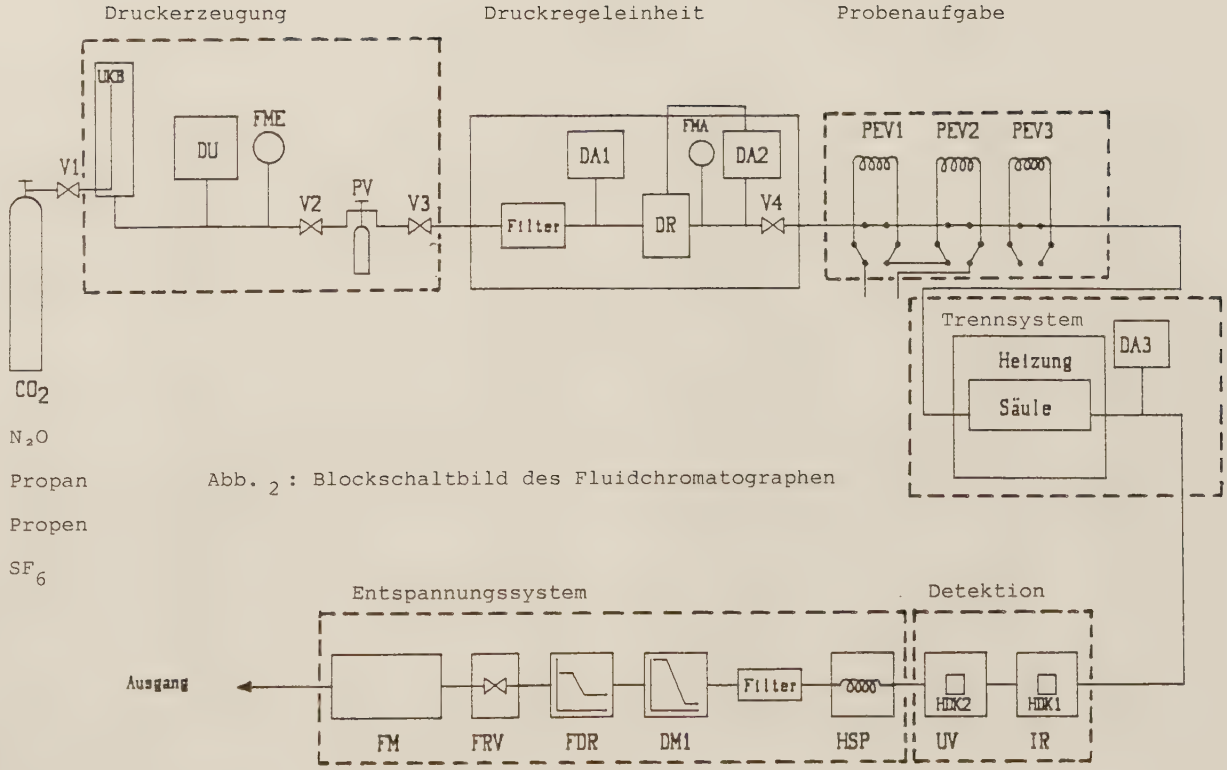


Abb. 2 : Blockschaltbild des Fluidchromatographen

ERKLÄRUNG DER IM BLOCKSCHALTBILD VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

Druckerzeugung

CO_2-Flasche
V1-V4 Hochdruckventil Autoklave Engineers
UKB Umkondensierbehälter
DU Druckumsetzer
FME Feinmeßmanometer
PV Puffervolumen

Druckregeleinheit

DA1 Druckaufnehmer vor Druckregler
DR Druckregler computergesteuert
FMA Feinmeßmanometer Ausgang Druckregler
DA2 Druckaufnehmer Ausgang Druckregler

Probenaufgabe

PEV1 Probeneinlaßventil mit Probenschleife 1µl
PEV2 Probeneinlaßventil mit Probenschleife 10µl
PEV3 Probeneinlaßventil zum Direkteinspritzen der Probe

Trennsystem

Heizung mit chromatographischer Säule und Temperaturregelung
DA3 Druckaufnehmer nach der Säule

Detektion

IR Filterradspektrometer Wilks
HDK1 Hochdruckküvette 5µl IRG Saphir
HDK2 Hochdruckküvette 7µl Saphir
UV Spektrometer LC 85 PERKIN ELMER

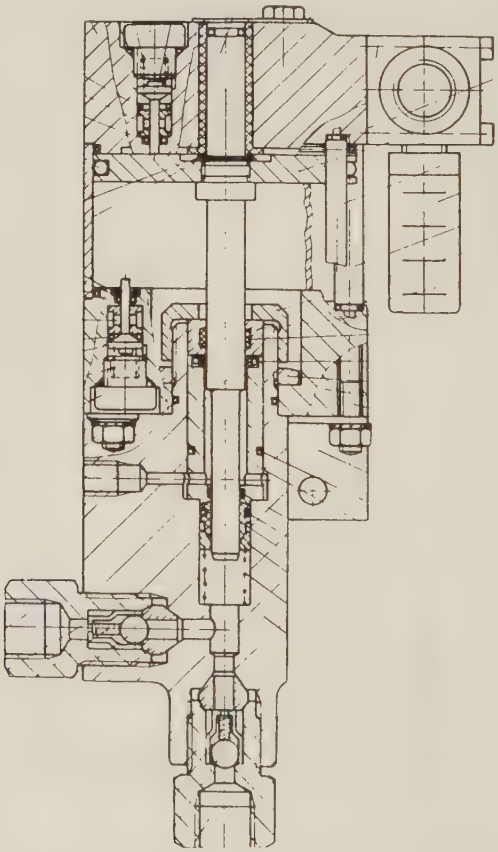
Entspannungssystem

HSP Beheizte Kapillarspirale
DM Flaschendruckminderer Messer-Griesheim
FDR Feindruckregler Porter
FRV Feinregulierventil
FM Flowmeter Brooks
Filterpatrone

3.1 Die Druckerzeugung

Zur Druckerzeugung wurde ein pneumatischer Druckumsetzer vom Typ Maximator MSF111L verwendet (Abb.3).
Das Gas wird aus der Vorratsflasche in einen auf mit Eis auf 0 Grad gekühlten Druckbehälter umkondensiert, wodurch ausser der Verflüssigung für den Umsetzer, gleichzeitig eine Reinigung von Partikeln erreicht wird.
Der Druckumsetzer arbeitet als Druckhaltepumpe, deren Enddruck auf der Hochdruckseite, durch den festeinstellbaren Primärdruck und das Übersetzungsverhältnis gegeben ist. Bei Gasentnahme aus der Hochdruckleitung liefert die Pumpe sofort Flüssiggas nach, bis der voreingestellte Enddruck wieder erreicht ist.
Zur Pulsationsdämpfung wurde ein Hochdruckbehälter (Temp. 80 Grad) zwischen Druckerzeugung und Druckregelung geschaltet.

Abb. 3 : Der verwendete Druckumsetzer



3.2 Die Druckregelung

Zur Druckregelung wurden Druckminderer der Fabrikate Tescom und Druva verwendet, die über einen computergesteuerten Getriebemotor als Stellantrieb betrieben wurden. Durch einen Druckaufnehmer zwischen Reglerausgang und Einlass-System konnten mit einem Analog - Digitalwandler ständig die Istdruckwerte am Säuleneingang vom Rechner erfasst werden. In Abb.4 ist eine Schnittzeichnung des verwendeten Druckminderers dargestellt.

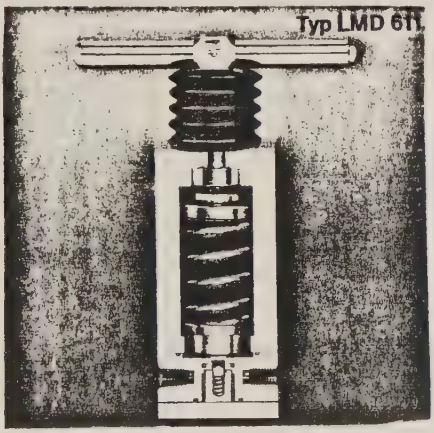


Abb.4 Der verwendete Druckminderer

3.3 Die Probenaufgabe

Mit verschiedenen HPLC - Einlass-Systemen vom Fabrikat Rheodyne wurden unterschiedliche Anforderungen an die Probenaufgabe erfüllt:

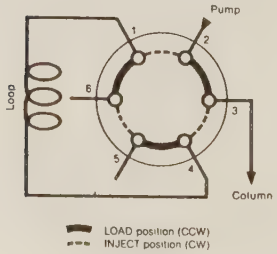
a) Zum Direkteinspritzen von Eichsubstanzen wurde der Typ 7125S verwendet, der sehr unterschiedliche Einspritzvolumina (1 bis 176 Mikroliter) ermöglicht.

b) Für die exakte Einschleusung von sehr kleinen Probemengen, besonders für die UV - spektroskopischen Messungen Typ 7413 (Probenschleifenvolumen fest vorgegeben mit 0.5 , 1 , 5 Mikrolitern).

c) Für Probenmengen von 10 Mikrolitern und darüber Typ 7010

Die verwendeten HPLC - Einlass-Systeme waren alle bis 250 bar dicht eine Veränderung des Dichtungsandrucks war nicht notwendig.
Es wurden wie in Abb. 1 dargestellt meist drei Systeme hintereinander geschaltet, dadurch war es möglich Spritzenaufgabe von Eichsubstanzen, 1µl Proben für die UV-Spektroskopie und 10µl Proben für das IR-Spektrometer ohne Umbauten oder Entspannung des Systems durchzuführen.
In Abb. 5 ist ein Schaltschema der verwendeten Einlass - Systeme dargestellt.

Abb. 5 : Schaltbild der verwendeten 6 - Portventile



3.4 Das Trennsystem

Für die Trennung der Substanzgemische wurden handelsübliche HPLC-Säulen mit unterschiedlichen Partikelgrössen, stationären Phasen, und mit verschiedenen Längen verwendet.
Zur Thermostatisierung der Säulen wurde ein Aluminiumblockofen verwendet.
Es wurden überwiegend Revers Phase Säulen mit C8 und C18 vernetztem Silicagel benutzt. Die besten Trennleistungen wurden mit den kleinsten Partikeln erreicht.

Höchste lineare Geschwindigkeiten wurden mit den kürzesten Säulen (3 cm Kartuschen) erreicht.

3.5 Die Detektion

Da bereits in früheren Arbeiten (46) Erfahrungen mit einem Fluidchromatographen mit Flammenionisations - Detektor gesammelt wurden, sollten in dieser Arbeit spektroskopische Detektoren eingesetzt werden.
Dass der gemeinsame Einsatz von IR - und UV - Detektion bei bestimmten Trennproblemen zu einer besonderen Informationsfülle führt ist in Kap.5.1 gezeigt.

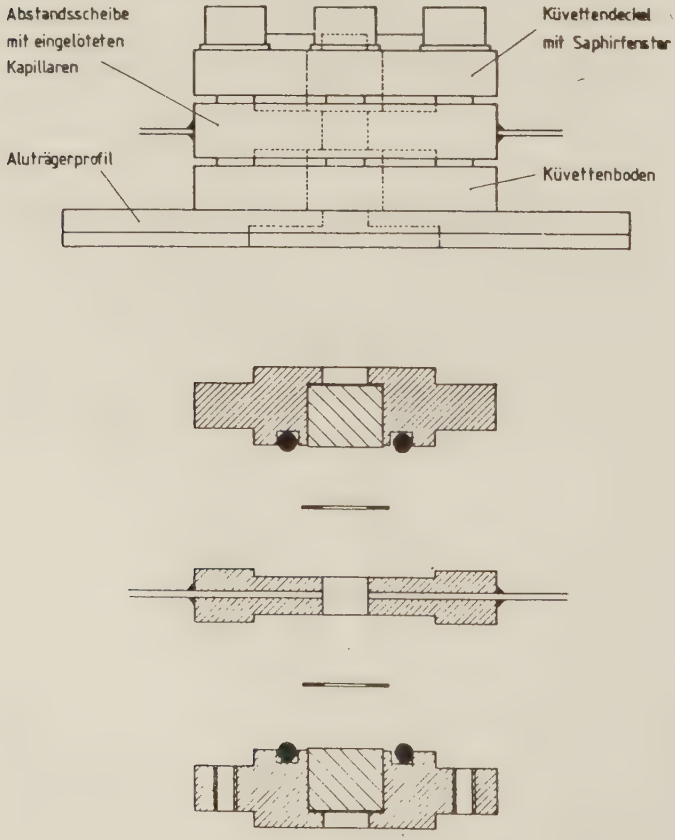
3.5.1 Infrarot Detektion

Die Infrarot - Detektion liefert im Bereich von 2.5 bis 13 Mikrometer hochspezifische Information über die Art der detektierten Molekuele. In dieser Arbeit wurde ein Filter - Infrarotspektrometer der Fa. Foxboro Typ MIRAN 1 verwendet.
Die Wellenzahl ist bei diesen Geraet von 4000 - 685 1/cm einstellbar und es konnen kontinuierlich Infrarotspektren damit gemessen werden.
Die Empfindlichkeit der Infrarotspektroskopie muss gegenüber UV, je nach Art der Moleküle um den Faktor 10-1000 geringer angesetzt werden, was sich auf die Probengrösse auswirkt.

3.5.2 Infrarot - Hochdruckküvetten

Die für die HPLC käuflichen HD - Küvetten zeigten keine ausreichende Druckfestigkeit. Eigene Konstruktionen die für spektroskopische multikomponenten Analysen im IR entwickelt wurden, mussten jedoch nur geringfügig modifiziert werden um Dichtigkeit bis 700 bar aufzuweisen.
Als Fenstermaterial wurde Saphir verwendet. Saphir ist im Wellenlängenbereich von 2.5 bis 4.8 µm für Infrarotlicht durchlässig.
Für Dichtigkeit bei hohen Drücken müssen die Küvettenfenster auf 0.02 mm genau eingepasst werden. Bei einer Distanzscheibendicke von 1mm +/- 0.01mm wurde ein Totvolumen von 5.4 Mikrolitern bei einer Durchstrahlungsfläche von 5.4 mm2 erreicht.
Spalt und Bohrungen in der Distanzscheibe wurden durch Funkenerosion verzugsfrei hergestellt (2 Bohrungen 0.4mm Durchmesser).

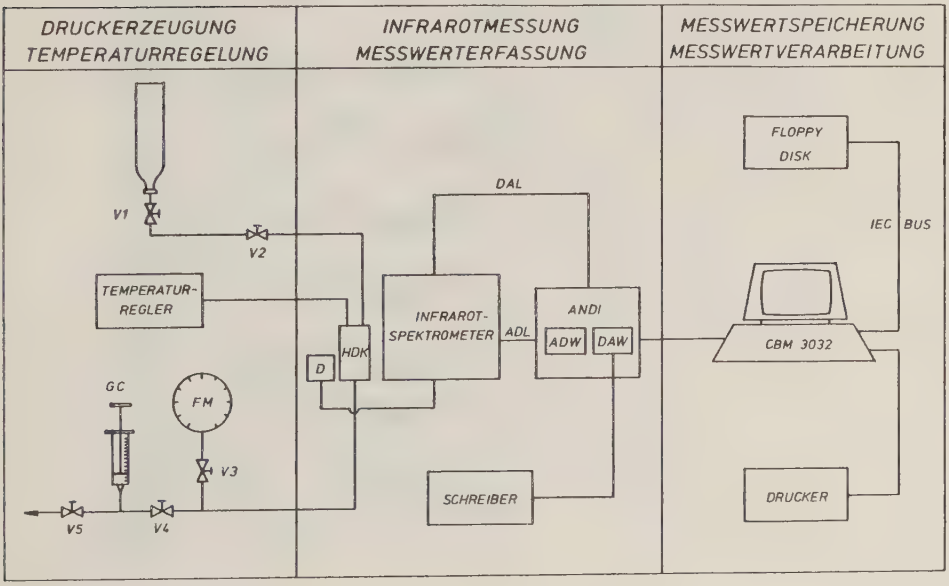
Abb.6 : Bau der Hochdruckküvette

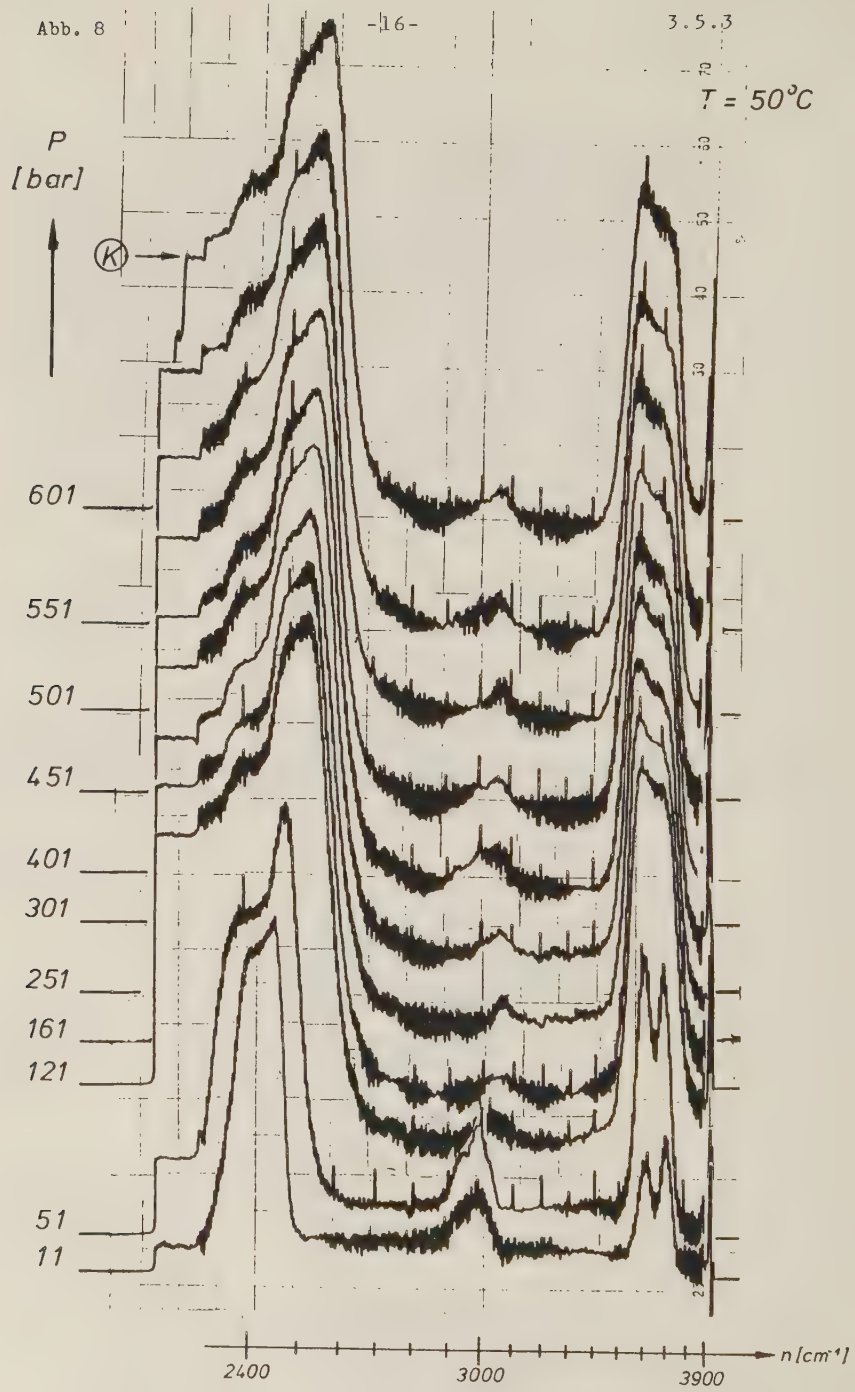


3.5.3 Kohlendioxid als Lösungsmittel bei Infrarotdetektion

Zur Messung der spektralen Durchlässigkeit von überkritischen Gasen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen wurde die in Abb.(7) dargestellte Apparatur aufgebaut und damit die Konstruktion der Küvetten getestet, sowie die Hochdruckspektren von CO2 bei 25 Grad bis zu 600 bar vermessen Abb.(8). Für die Infrarotdetektion von Kohlenwasserstoffen sind die Absorbtionsbanden der asymmetrischen und symmetrischen C-H -Streckschwingungen bei den Wellenzahlen 2900-3000cm-1 von Bedeutung. Das HD-Spektrum von CO2 zeigt Durchlässigkeit für Infrarotstrahlung der Wellenzahlen 2700-3400 cm-1 Dadurch ist die Infrarotdetektion von Kohlenwasserstoffen in CO2 bis zu hohen Drücken möglich.

Abb. 7 : Apparatur zum Messen von Hochdruckinfrarotspektren




T = 50°C
P
[bar]
K
601
551
501
451
401
301
251
161
121
51
11
2400
3000
3900
n [cm⁻¹]

3.5.4 Ultraviolett - Detektion

Für den ultravioletten Wellenlängenbereich von 200 - 600 Nanometer wurde ein HPLC - Detektor der Fa. PERKIN ELMER Typ LC 85 benutzt. Die vom Hersteller garantierte Dichtigkeit bis 200 bar konnte bei der serienmässigen Ausstattung des Gerätes nicht festgestellt werden, wurde aber durch Verstärkung der Fensterandruckkraft der HD - Zelle erreicht. Das Totvolumen der UV-Küvette war mit 7.5 Mikrolitern grösser als das der IR-Küvette. Für die High-Speed-Versuche wurde deshalb ein Detektor der gleichen Firma vom Typ LC-95 mit einem Totvolumen der Küvette von 1.4 Mikrolitern verwendet die durchstrahlte Schichtdicke war bei diesem Detektor 6mm. Dieser Detektor war ohne zusätzliche Massnahmen im verwendeten Messbereich dicht.
Für die Aufnahme von UV - Spektren wurde die Wellenlänge motorisch verstellt und durch einen vorausgehenden Kalibrierlauf das Lösungsmittelspektrum abgespeichert. Nach Aufnahme des Gesamtspektrums wurde das Lösungsmittelspektrum subtrahiert.

3.6 Das Entspannungssystem

Nach durchlaufen der Detektorküvetten und eines Filters wird die mobile Phase in einer auf 80 Grad beheizten Kapillarspule erwärmt und in zwei Stufen über Druckminderer entspannt.
Für die 1. Stufe wurde ein beheizter Flaschendruckminderer der Fa. Messer Griessheim verwendet und der Druck von Arbeitsdruck auf 8 bar vermindert.
In der 2. Stufe wurde ein Feindruckminderer der Fa. Porter Typ 8286 verwendet und von 8 bar auf 3 bar entspannt.
Der Fluss des entspannten Gases wurde mit einem Flowregler der Fa. Porter Typ DFC 1000 geregelt. Über einen Durchflussmesser der Fa. Brooks wurde der eingestellte Gasfluss kontrolliert.
Durch diese Art der Durchflussregelung ergibt sich bei einer druckprogrammierten Analyse eine druckabhängige Änderung der mittleren Geschwindigkeit der mobilen Phase in der Säule. Da sich jedoch für schnelle Analytik mit einer Druckänderung von 60-150 bar/min die mittlere lineare Geschwindigkeit der mobilen Phase nur sehr schwierig druckabhängig konstant halten lässt wurde diese Art der Regelung bevorzugt.

4. Aufbau der Hochdruchapparaturen für die NCFC - Messungen

Wie bereits in der Einleitung erklärt wurde ist eine besondere Leistung der NCFC darin zu sehen, dass mit ihr Probenahme aus Hochdrucksystemen ohne Entspannung des Probenvolumens möglich ist. Besonders wichtig ist vor allem für die one-line-Analytik bei der Gasextraktion dass die Probe erst nach Trennung und Detektion entspannt wird. Dadurch ist es problemlos möglich auch Proben die ausser Festsubstanzen und Flüssigkeiten auch Gase enthalten in einem Arbeitsgang ohne Phasentrennung zu analysieren.
Dies ist nicht selbstverständlich , bei der HPLC z.B. kann durchaus eine Probenahme aus einem Hochdrucksystem erfolgen, aber durch die Detektion bei Normaldruck treten bei gashaltigen Proben Störungen durch Gasblasen auf.
Wird jedoch z.B. ein Hochdrucksystem untersucht dessen Druck grösser ist als der Startdruck des SFC - Gerätes so kann es durchaus auch hier zu Ausfällungen von Probeanteilen kommen, die aber durch ein Druckprogramm z.B. wieder aufgelöst werden.
Für den Fall, dass Proben aufgegeben werden deren minimaler Lösungsdruck bzw. für die die notwendige Lösungsmitteldichte der mobilen Phase nicht erreicht wird, fallen diese Substanzen, genau wie in der GC oder HPLC wenn die Proben nicht vollständig verdampft oder gelöst sind, in der Leitung oder auf dem Säulenanfang aus.

Um all diese Probleme der Probenahme zu testen wurden verschiedene Apparaturen aufgebaut und das NCFC - Gerät im Direktanschluss erprobt.

4.1 Der Rührautoklav mit NCFC - Anschluss

Für die ersten "on line" Versuche wurde ein Rührautoklav eingesetzt. Das Volumen des Autoklaven war 540 ml, die Druckfestigkeit mit 1000bar bei Raumtemperatur ausgelegt. Der Autoklav wurde elektrisch beheizt und die Temperatur über einen Regler im Bereich von 40° bis 400° C auf +/- 2 Grad konstant gehalten.

In Abb.9 ist dargestellt wie der Autoklav über die Hochdruck Einlass Systeme PEV1 und PEV2 an den NCFC angeschlossen ist. Eine Probenahme aus dem Autoklaven geschieht in folgender Weise :
Je nachdem ob die Gas - oder Flüssigphase untersucht werden soll wird V6 oder V5 geöffnet ebenso die entsprechende Seite des nachfolgenden Zweiwegeventils. Mit der anschliessenden Dosierpumpe in der Probenleitung kann dann Substanz aus der Gas - oder Flüssigphase in die Probeschleifen der Proben - Einlass - Ventile gepumpt werden.
Ob die Pumpe bei niedriger Dichte der Gasphase richtig fördert kann über den Druckanstieg am Manometer M vor V8 kontrolliert werden. Über das ebenfalls offene Ventil V7 kann dann die Probe zurück in den Autoklaven gepumpt werden.
Um das Totvolumen der Probenumpump- Leitung so gering wie möglich zu halten wurden alle Leitungen im Ansaugteil der Pumpe mit Kapillaren mit Innendurchmesser 0.8 mm ausgeführt und danach mit 0.4 mm Innendurchmesser. Das Totvolumen lag damit bei etwa 350 Mikrolitern. Es wurde bei späteren Messungen durch Einbau eines Dichtemessgerätes in die Probenrücklaufleitung noch um das Totvolumen dieses Gerätes vergrössert.
Zur Probenahme wurde 5 Minuten umgepumpt um vor allem Probenverschleppung zu verhindern.
Nach dieser Spülung sind die Probeschleifen mit 1µl und 10µl gefüllt.Es wurde jeweils die Probenmenge aus der einen oder anderen Schleife eingeschleust.
Für die Analysen von Kohlenwasserstoffen mit Infrarotdetektion wurde mit einer Probenmenge von 10µl analysiert. Die Analysen von Aromaten wurden wegen der höheren Empfindlichkeit der UV - Detektion immer mit einer Probenmenge von 1µl durchgeführt.

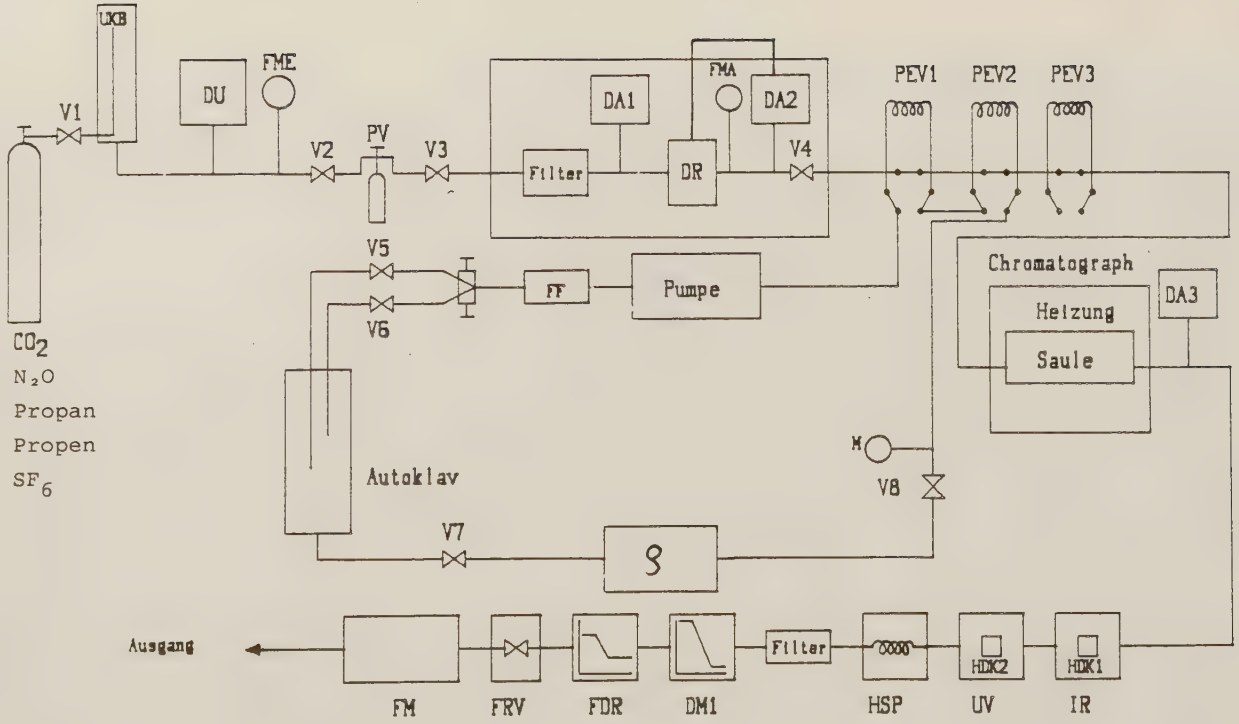


Abb.9 : Prinzipskizze SFC-Apparatur mit HD-Autoklav

4.2 Der volumenvariable Autoklav

Für spezielle Anwendungen bei der Phasengleichgewichtsmessung ist es günstiger wenn durch eine Volumenänderung des Hochdruckautoklaven eine Druckänderung ohne Veränderung der Autoklavenfüllung möglich ist. In früheren Arbeiten wurde dies durch zupumpen von Quecksilber in den Autoklaven ermöglicht.
Dies hat die Nachteile, dass die Flüssigprobenleitung in das Quecksilber eintauchen kann und ausserdem durch schütteln, rühren oder umpumpen ein dispergieren der Flüssigphase mit dem Quecksilber auftritt.

Um Diese Nachteile zu vermeiden wurde als Autoklav ein zweiseitig wirkender Hydraulikzylinder der Fa. FAG Kugelfischer verwendet.
Die Dichtungen des Zylinders waren auf 80°C , die Druckfestigkeit auf 400 bar ausgelegt.
Durch zupumpen von Quecksilber wurde eine Kolbenverschiebung und damit eine Volumenverkleinerung erreicht.
So konnten z.B. K-Faktoren als Funktion des Druckes ohne Veränderung der Zusammensetzung des Systems gemessen werden.
Ausserdem war es möglich den kompletten Autoklaven aus der Halterung zu nehmen und auf 1 Gramm genau zu wiegen, wodurch eine relativ genaue Massenbilanz und bei bekannter Gas- und Flüssigphasendichte auch eine Bestimmung der Gas- und Flüssigphasenvolumina möglich war, weil durch Eichung der Kolbenstellung das Gesamtvolumen bekannt war.
Die Apparatur ist in Abb. 10 und Abb. 11 dargestellt.

Abb.10: Zweiseitig wirkender Hydraulikzylinder als Autoklav mit variablem Volumen

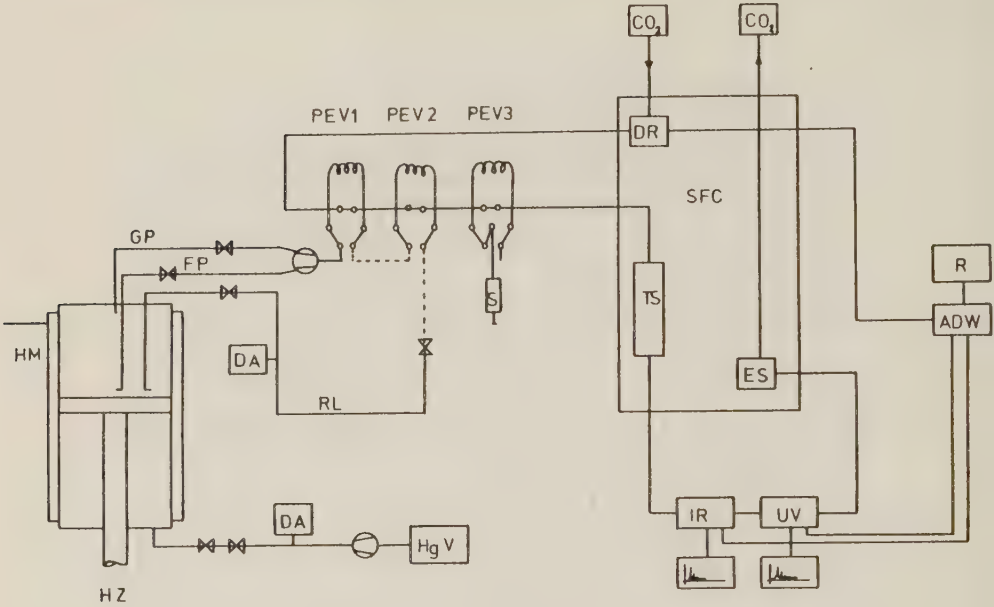
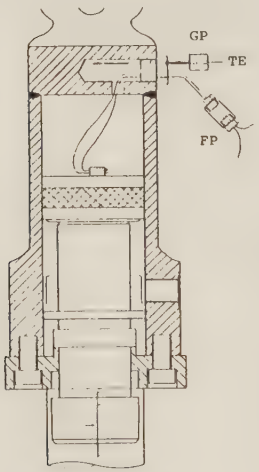


Abb.11: Hydraulikzylinder



Legende zu Abb.10 und 11

HM	-	Heizmanschette
HZ	-	Hydraulikzylinder
GP	-	Gasphasenkapillare
FP	-	Flüssigphasenkapillare
DA	-	Druckaufnehmer
RL	-	Rückleitung
HgV	-	Quecksilbervorrat
PEV	-	Probeneinlaßventil
DR	-	Druckregler
S	-	Spritze
TS	-	Trennsäule mit Thermostat
IR	-	Infrarot-Detektor
UV	-	Ultraviolett-Detektor
SFC	-	Fluid-Chromatograph
ES	-	Entspanner
ADW	-	Analog/Digital-Wandler
R	-	Rechner
PU	-	Probenumlaufpumpe
PQ	-	Quecksilberpumpe
TE	-	Thermoelement

5. Anwendung der Fluidchromatographie auf praktische Probleme

In der Literatur ist die Zahl der Anwendungsbeispiele für NCFC- Analysen in den letzten Jahren sprunghaft gestiegen. In den überwiegenden Fällen wurden aber qualitative Analysen angefertigt. Der Schwerpunkt lag dabei meist bei der Betrachtung der Trennleistung an modellhaften Substanzgemischen.
Im Zusammenhang mit einer Untersuchung zur Ausbeutesteigerung bei der Förderung von Erdölen wurde die Leistungsfähigkeit der Fluidchromatografie an einem praktischen Beispiel geprüft.

5.1 Verteilungskoeffizienten im System Kohlendioxid - Rohöl

Am System Kohlendioxid - Rohöl wurden die Verteilungskoeffizienten der Kohlenwasserstoffe und der Aromaten bei Lagerstättentemperatur und als Funktion des Druckes gemessen.
Das unter Lagerstättenbedingungen in der Lagerstätte vorhandene Öl (als Lebendöl bezeichnet) besteht aus gasförmigen und flüssigen Substanzen. Die Handhabung der Proben muss ständig unter Druck erfolgen, da sonst eine Entmischung in Gas- und Flüssiganteile erfolgt. Die Unterschiede in den Molgewichten der Kohlenwasserstoffe gehen vom Methan mit Molgewicht 16 bis weit über 500 bei den höheren Homologen.

Erste Messungen wurden mit dem unter 4.1 beschriebenen Autoklaven mit einer bei Brunner (12) umfassend beschriebenen Phasengleichgewichtsapparatur durchgeführt.
Gemessen wurde wie folgt:
Aus der Gas - oder Flüssigphase wurden Proben durch entspannen über Kapillaren in Kühlfallen und ausfällen der festen und flüssigen Anteile gezogen. Die jeweiligen Gasanteile wurden volumetrisch bestimmt. Die ausgefällten Anteile wurden ausgewogen und deren Zusammensetzung gaschromatografisch ermittelt. Die Zusammensetzung der Gasanteile wurde ebenfalls gaschromatografisch bestimmt.

Aus dieser Beschreibung ist ersichtlich, dass für jede Phase die untersucht werden soll, durch deren Zerfall in eine Gas- und eine Flüssigphase, immer zwei Analysen anfallen.

Unabhängig vom grösseren Analysenaufwand gegenüber der NCFC-Methode treten bei diesem Verfahren Fehler auf, die sich direkt auf die gemessenen Ergebnisse auswirken. In Abb.12 sind die unter Entspannung gemessenen K-Faktoren als Funktion der C-Kettenlänge dargestellt. Der unstetige Verlauf der Werte mit Maximum bei C5 und Minimum bei C7 ist auf unvermeidbare Probenahme bedingte Verluste von Probenteilen durch den Zerfall der Probe in zwei Phasen und deren analytische Weiterverarbeitung zu suchen.
So ist auskondensieren bzw. adsorbieren von Flüssiganteilen bei einer Gasprobe schwer vermeidbar und ausgasen von Flüssigproben ebenso.

Wesentlich einfacher wird die Messung mit dem NCFC.

Zur Messung von Verteilungskoeffizienten bei Phasengleichgewichten wurden aus der Gas- und Flüssigphase eines Systems jeweils genau definierte Probenmengen unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen durch umpumpen der gewünschten Phase in die 0.5 - 10 Mikroliter Probenschleifen gebracht.
Die Proben wurden analysiert und über die Flächen der Peaks unterschiedlicher Kettenlängen wurde integriert. Die so ermittelten Flächen der getrennten Komponenten aus Gas- und Flüssigphase wurden durcheinander dividiert.
Die auf diese Weise gemssenen K-Faktoren als Funktion der Molgewichte sind in Abb.13 dargestellt. Der hier stetige Verlauf der Ergebnisse zeigt dass sich die Substanzverluste durch die Probenahme mit dem NCFC vermeiden lassen.

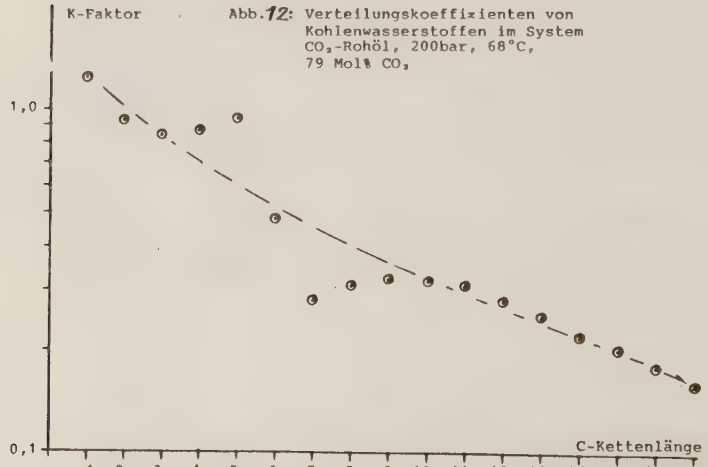
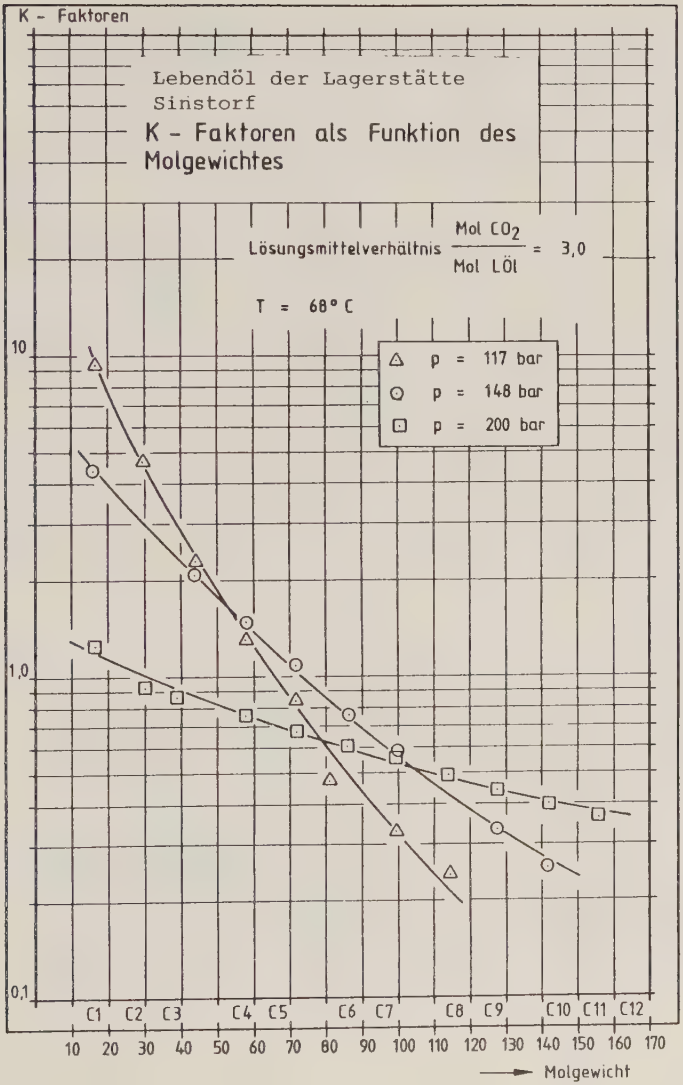


Abb.12: Verteilungskoeffizienten von Kohlenwasserstoffen im System CO_2-Rohöl, 200bar, 68°C, 79 Mol% CO_2


K - Faktoren
Lebendöl der Lagerstätte Sinstorf
K - Faktoren als Funktion des Molgewichtes
Lösungsmittelverhältnis Mol CO_2 / Mol Öl = 3,0
T = 68° C
p = 117 bar
p = 148 bar
p = 200 bar
10
1,0
0,1
C1 C2 C3 C4 C5 C6 C7 C8 C9 C10 C11 C12
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170
Molgewicht

5.1.1 K-Faktoren von Paraffinen im System Kohlendioxid - Rohöl

Das untersuchte Rohöl bestand überwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und Aromaten. Damit waren die Verteilungskoeffizienten von Paraffinen und Aromaten spektroskopisch trennbar und damit separat messbar.
Da solche Messungen mit den normalen analytischen Verfahren nur sehr schwer zugänglich sind soll die viel einfachere NCFC-Methode beschrieben werden.

Die verwendeten Hochdruckapparaturen sind in den Kapiteln 4.1 und 4.2 beschrieben. Bei der Probenahme wurde die betreffende Phase durch die 10µl Schleife gepumpt und über eine thermostatisierte und druckfeste Dichtemesszelle in den Autoklaven zurück geführt.
Zur Analyse wurde dann die 10 µl Probe in den Fluidchromatographen eingeschleust und ohne Entspannung auf der Säule getrennt und mit dem Infrarotspektrometer detektiert. Wichtig ist dabei, dass die Probengrösse richtig auf den dynamischen Bereich des Detektors abgestimmt ist. Für die 10 µl Probe die aufgrund der Phasengleichgewichtseinstellung im Autoklaven bereits 30 Gew % Kohlendioxid enthielt wurden also ca. 7 µl Kohlenwasserstoffe und Aromaten auf die Säule gegeben.
Die Detektion wurde bei einer Wellenlänge von 3.4 Mikrometern durchgeführt. Bei dieser Wellenlänge wurde im Mittel die beste Empfindlichkeit erreicht. Der Abschwächungsbereich des Detektors hätte in diesem Fall eine noch um das zehnfache empfindlichere Analyse erlaubt.
Fur die so erhaltene Analyse mussten dann noch Eichungen für die qualitative Zuordnung der C-Kettenlängen durchgeführt werden. Dazu wurde in das Einlass- System mit der 10 µl Schleife ein Eichgasgemisch mit bekannter Zusammensetzung eingefüllt und 1 µl einer Eichlösung in das Einlass- System zur Spritzenaufgabe gebracht. Bei gemeinsamer Bedienung der Einlass- Systeme wurden dann Gas- und Flüssigproben miteinander analysiert.
Die so erhaltene Eichanalyse gibt Aufschluss über die Retentionszeiten der Kohlenwasserstoffe verschiedener Kettenlängen hier von C1 bis C10. Ein Beispiel ist in Abb.14 dargestellt. Es ist darauf ausserdem zu erkennen, dass bei den Kettenlängen C9 und C10 ein noch gut integrierbares Signal auftritt. Bei gaschromatografischer Analyse werden für den Bereich C1 bis C10 in der Regel schon Säulenschaltungen notwendig.

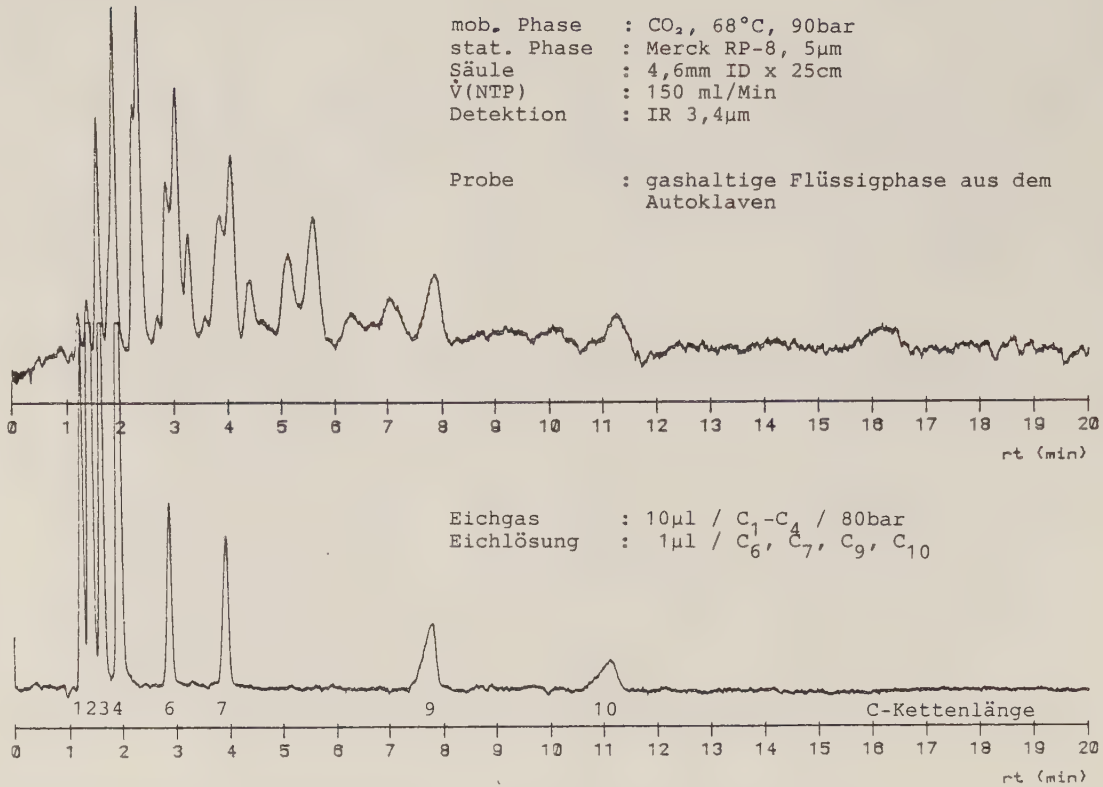


Abb.14: Eichung für Paraffine

Weitere Analysen aus Gas- und Flüssigphasen des Systems Kohlendioxid - Rohöl als Funktion des Druckes und des CO2 - Anteils zeigen dann wie die Paraffine unter den entsprechenden Bedingungen in den Phasen verteilt sind. Aus Abb.15 ist durch den Vergleich der Analysen aus Gas- und Flüssigphase zu erkennen, dass bei den hier im Autoklaven eingestellten Bedingungen die Konzentration von C1 bis C4 in der Gasphase grösser als in der Flüssigphase ist.
Es wird weiter ersichtlich, dass nur Paraffine bis etwa C9- Kettenlänge in der Gasphase vorhanden sind.
Bei steigendem Autoklavendruck und damit steigender Konzentration von höher siedenden Paraffinen in der Gasphase wird die Analyse durch Druckprogrammierung verbessert Abb. 16 Die mit diesen Analysen gemessene Druckabhängigkeit von K-Faktoren wurde bereits in Abb.13 dargestellt. Mit wachsendem Druck streben die K-Faktoren dem Wert 1 zu, weil sich die Gleichgewichte dem Einphasengebiet nähern.

Um in dem genannten System auch die CO2 - Anteile im „on line" Betrieb zu analysieren wurde der Versuch gemacht als mobile Phase Distickstoffmonoxid einzusetzen.

Dazu wurden Analysen unter möglichst vergleichbaren Bedingungen durchgeführt.
Wie sich Retentionszeiten und die Auflösung beim Vergleich CO2 - N2O bei Paraffinen auf RP-8 5µm als stationäre Phase verhalten ist in den Chromatogrammen Abb.17 und Abb.18 dargestellt.
Dass mit N2O trotz geringerer Auflösung noch vergleichbare K-Faktoren messbar sind ist in Abb.19 dargestellt. Die etwas höheren Werte bei CO2 sind durch den höheren Autoklavendruck bedingt.Die chromatographischen Daten zum Vergleich N2O - CO2 sind in Tabelle 1 aufgelistet.

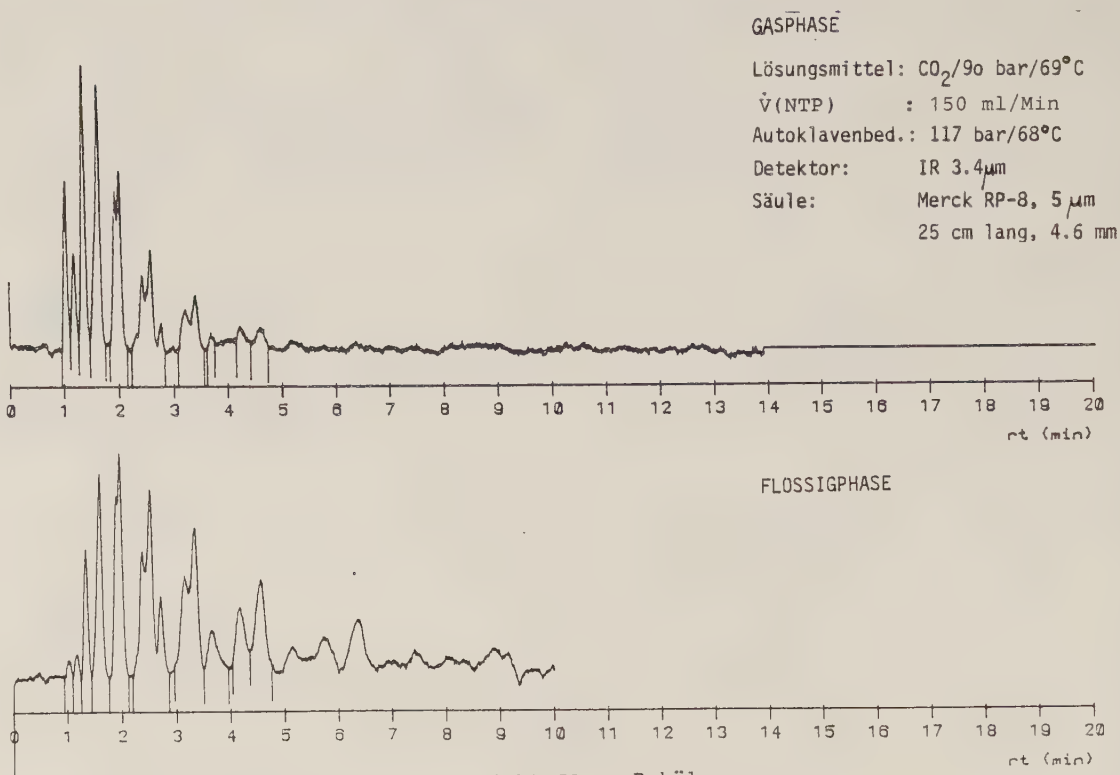
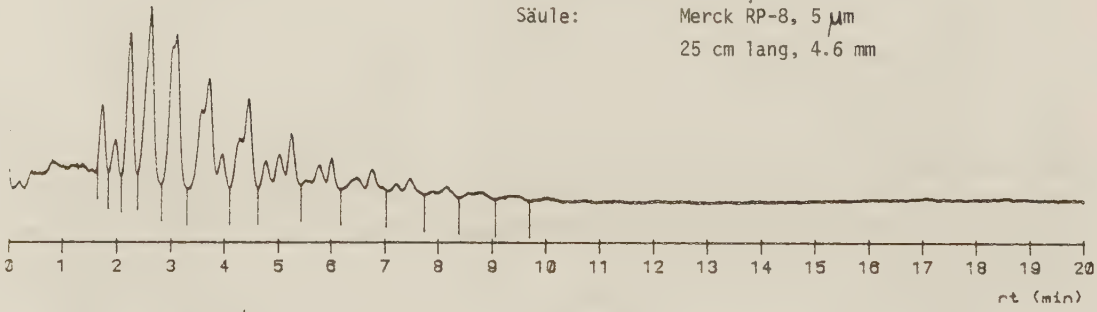


Abb.15: SFC-Analysen Phasengleichgewicht CO_2 - Rohöl

GASPHASE

Lösungsmittel: CO_2/90-160 bar/54.8°C
$\dot{V}$(NTP) : 150 ml/Min
Autoklavenbed.:135 bar/68°C
Detektor: IR 3.4 µm
Säule: Merck RP-8, 5 µm
25 cm lang, 4.6 mm



FLOSSIGPHASE

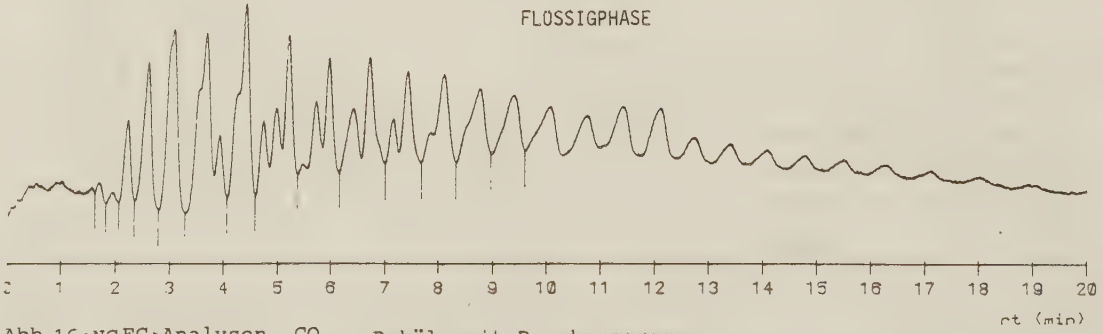
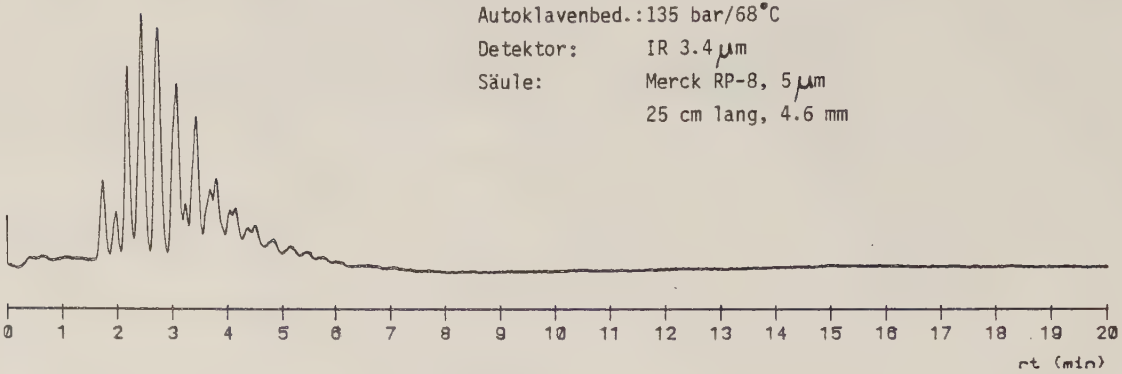


Abb.16:NCFC-Analysen, CO_2 - Rohöl, mit Druckprogramm

GASPHASE

Lösungsmittel: N_2O/90-160 bar/54.8°C
$\dot{V}$(NTP) : 150 ml/Min
Autoklavenbed.: 135 bar/68°C
Detektor: IR 3.4 µm
Säule: Merck RP-8, 5 µm
25 cm lang, 4.6 mm



GASPHASE

Lösungsmittel: CO_2/90-160 bar/54.8°C
$\dot{V}$(NTP) : 150 ml/Min

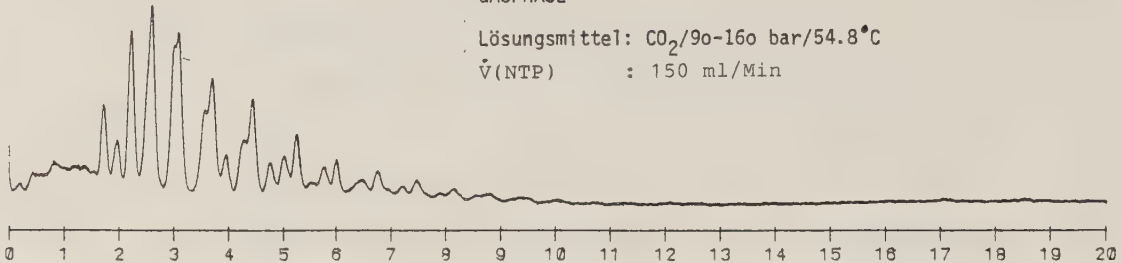


Abb.17 : SFC-Analysen der Gasphase mit N_2O und CO_2 als mobile Phase

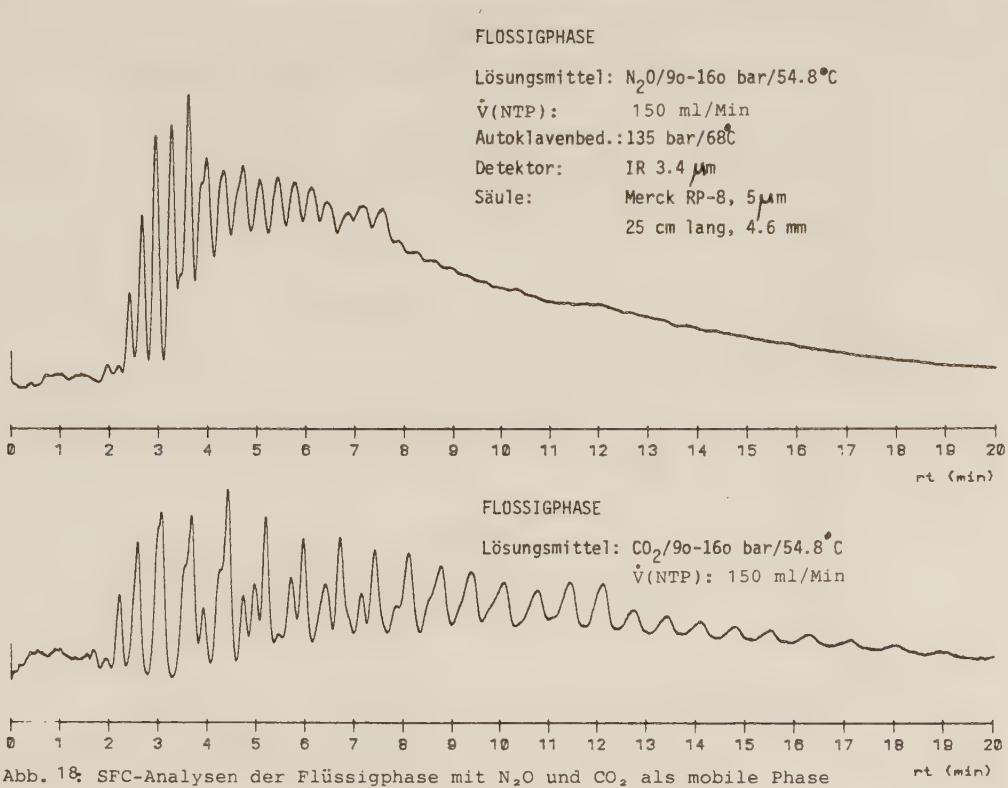


Abb. 18: SFC-Analysen der Flüssigphase mit N_2O und CO_2 als mobile Phase

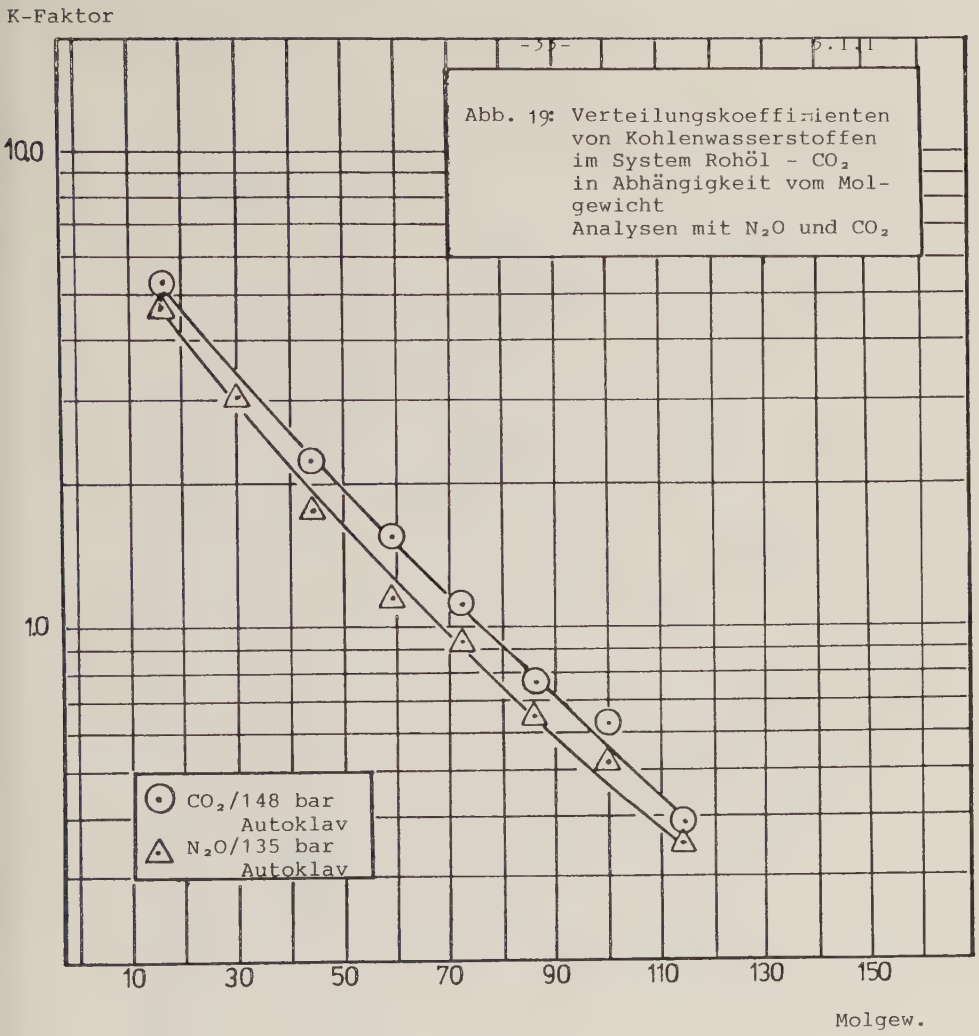


Abb. 19: Verteilungskoeffizienten von Kohlenwasserstoffen im System Rohöl - CO_2 in Abhängigkeit vom Molgewicht
Analysen mit N_2O und CO_2

Tab. 1 : Chromatographische Kennwerte für die Trennung von Kohlenwasserstoffen auf reversphase C 8 - 5 µm mit Kohlendioxid und Distickstoffmonoxid

Kettenlänge	Kohlendioxid		Distickstoffmonoxid	
	Kapazitäts-faktor	Selektivität	Kapazitäts-faktor	Selektivität
C 2	0,15		0,13	
		2,23		1,96
C 3	0,33		0,26	
		1,70		1,60
C 4	0,55		0,42	
		1,71		1,43
C 5	0,94		0,60	
		1,71		1,30
C 6	1,61		0,77	
		1,44		1,28
C 7	2,33		0,98	

5.1.2 K-Faktoren von Aromaten im System Kohlendioxid - Rohöl

Um die Verteilung der Aromaten im System CO2-Rohöl zu vermessen wurde wie in Kap. 5.1.1 verfahren, jedoch die Probengrösse auf 1 µl vermindert und mit einem UV- Detektor LC 85 PERKIN ELMER bei der Wellenlänge 205 nm detektiert.
Bei dieser Wellenlänge absorbieren Aromaten und kurzkettige Ölefine. Wären solche vorhanden müssten zwischen den durch Eichung bekannten Aromaten weitere nicht identifizierte Peaks auftreten.
Die UV-Chromatogramme der Gas- und Flüssigphase im Autoklaven sind in Abb.20 dargestellt, man erkennt dass ausser den identifizierten Aromaten keine weiteren Peaks vorhanden sind. In Abb. 21 wurden Chromatogramme der gleichen Gasphase mit IR- und UV- Detektion gegenüber gestellt und in Abb. 22 wurden IR- und UV- Detektion der Flüssigphase verglichen, aus beiden Abbildungen wird ersichtlich, dass keine kurzkettigen Olefine in diesem Rohöl vorhanden sind.
Da nur Aromaten mit relativ niedrigem Molgewicht in der Gasphase gelöst sind wird für die Ermittlung der K-Faktoren Abb.23 kein Druckprogramm benötigt. Soll aber die Flüssigphase möglichst vollständig analysiert werden ist die Druckprogrammierung notwendig. Ein Beispiel ist in Abb.24 dargestellt. Eine vollständige Analyse der Aromaten des Rohöls war nicht Ziel der Untersuchung. Deshalb wurde die Identifizierung der einzelnen Peaks nicht weiter verfolgt. Aber es darf aus dem Abfall der Extinktion in Abb. 24 nach ca. 32 Minuten nicht darauf geschlossen werden, dass der Hauptanteil der Aromaten beim Molgewicht zwischen Naphthalin und Anthracen liegt. Für eine solche Beurteilung müssten umfangreiche Untersuchungen bei verschiedenen Wellenlängen gemacht werden.
Dass mit der kombinierten Detektion von IR und UV ein schneller und einfacher Überblick über die qualitative Zusammensetzung solcher sonst sehr schwierig analysierbarer Systeme erreicht wird ist in Abb.25 dargestellt. Es muss jedoch beachtet werden, dass die quantitative Zusammensetzung nur über die Kenntnis der natürlichen Extinktionskoeffizienten jeder einzelnen Komponente bei der Detektionswellenlänge aus dem Chromatogramm entnommen werden kann.

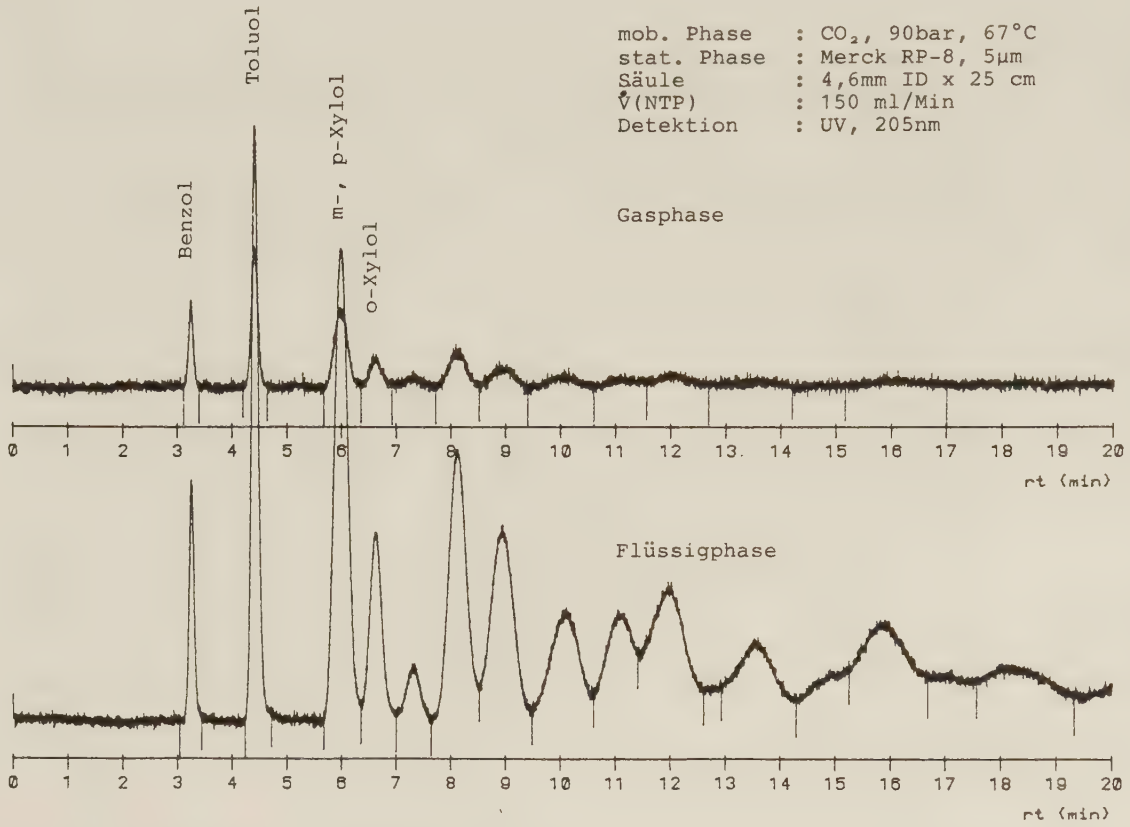


Abb. 20: Rohölanalyse mit UV-Detektion

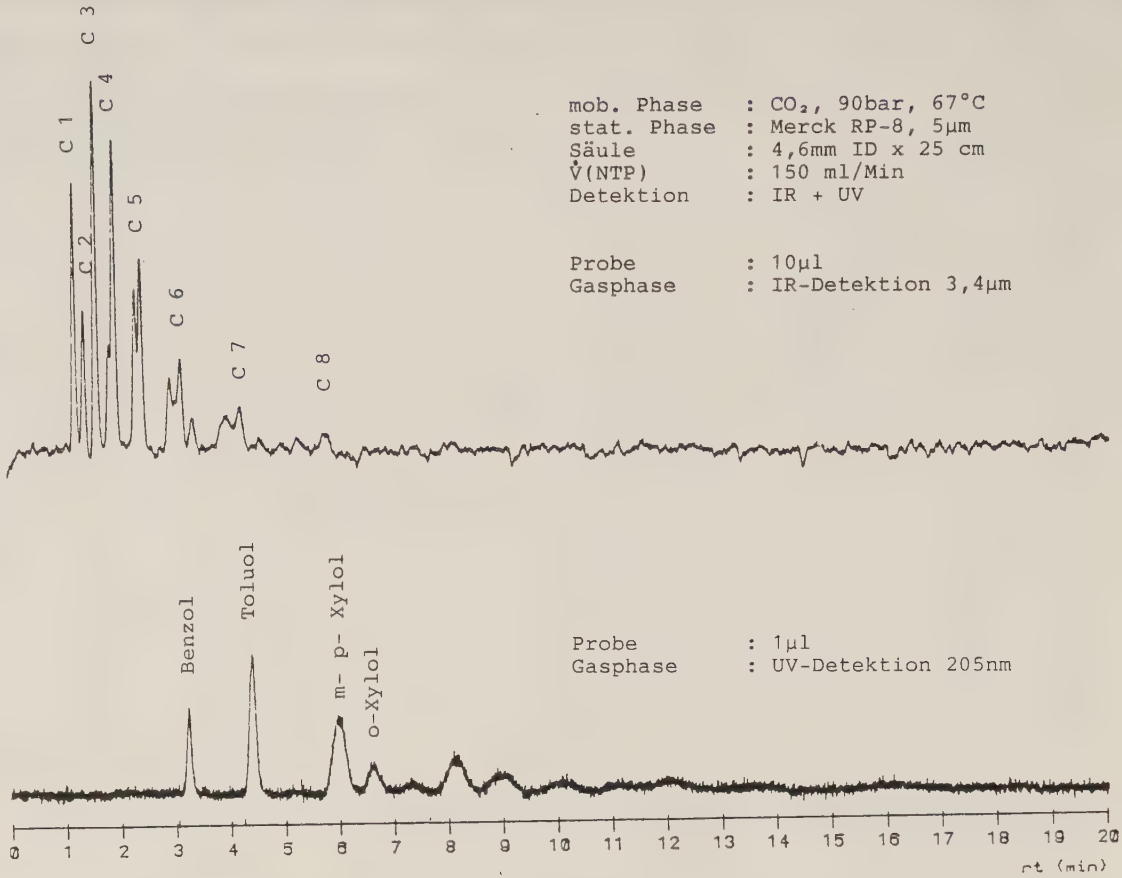


Abb.21: Rohölanalyse mit IR- und UV-Detektion Gasphase

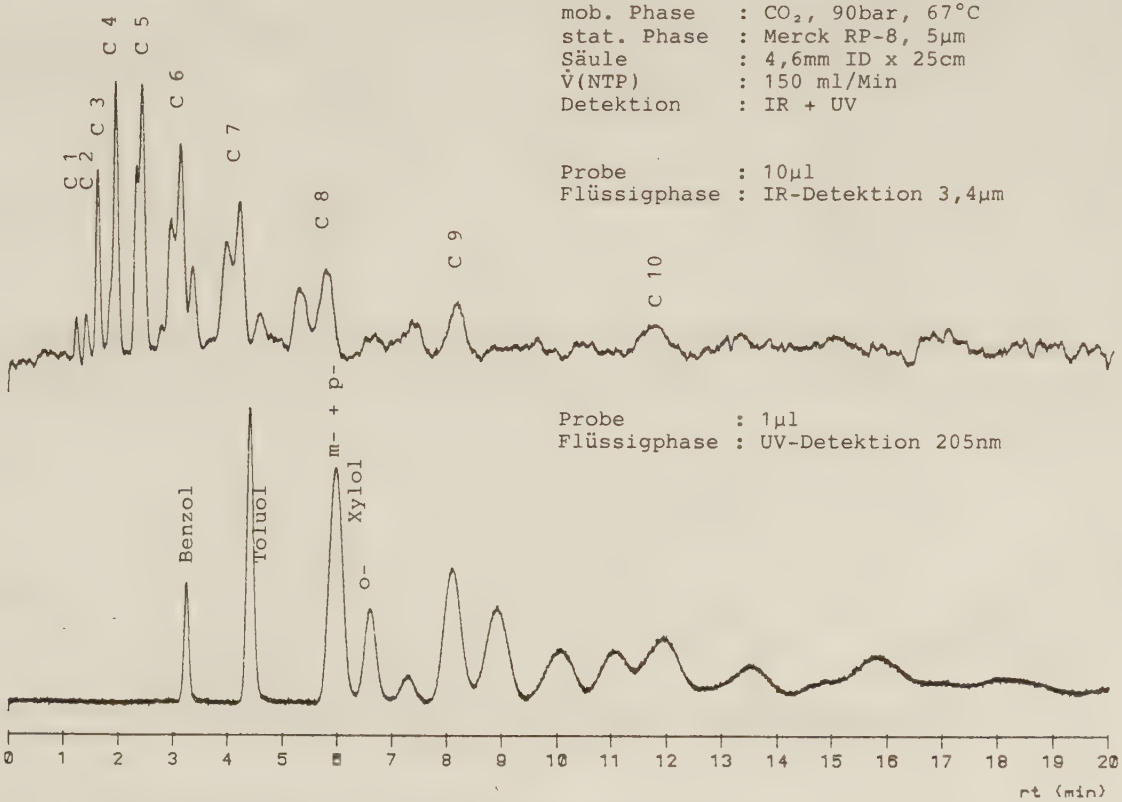


Abb.22: Rohölanalyse mit IR- und UV-Detektion Flüssigphase

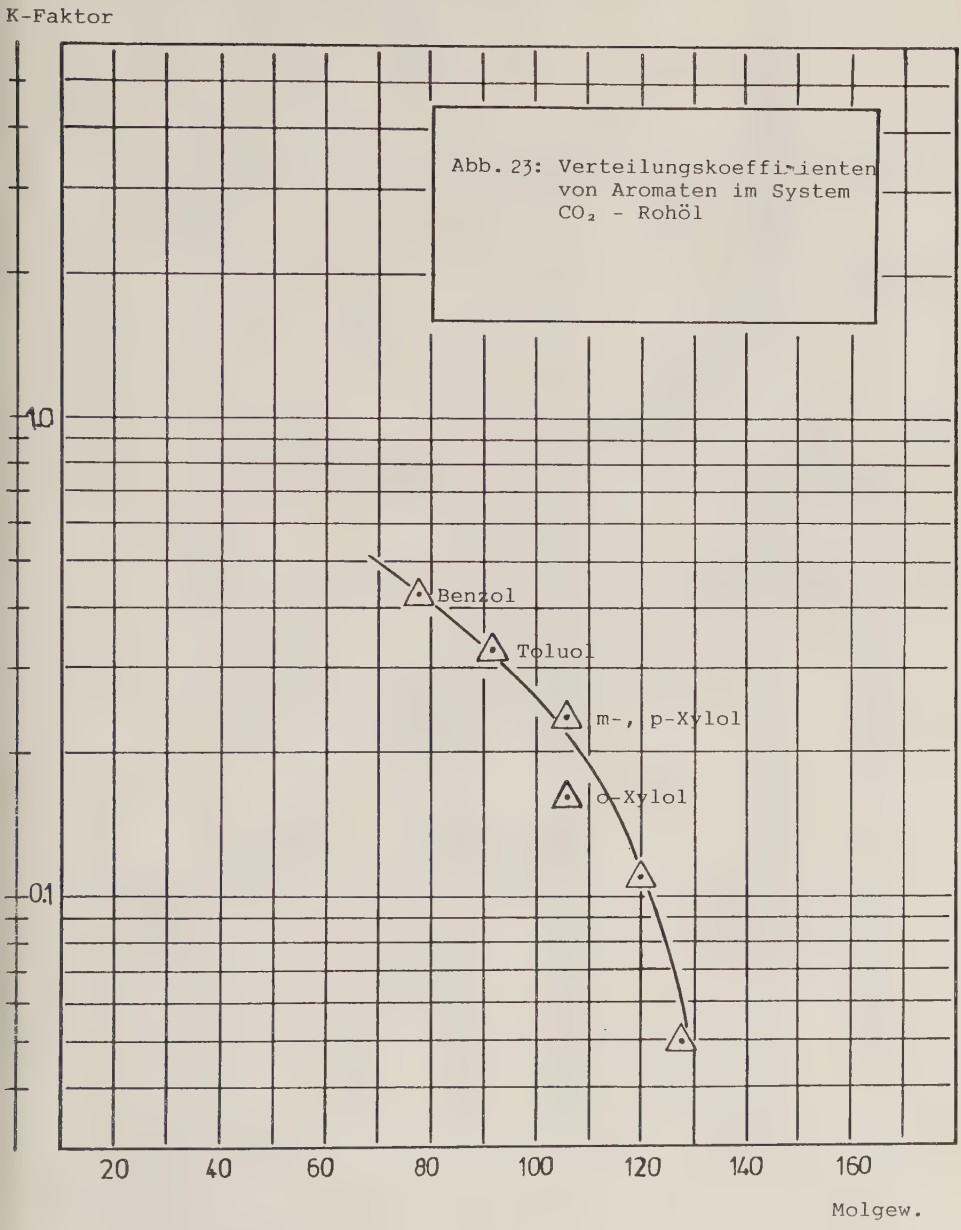


Abb. 23: Verteilungskoeffizienten von Aromaten im System CO_2 - Rohöl

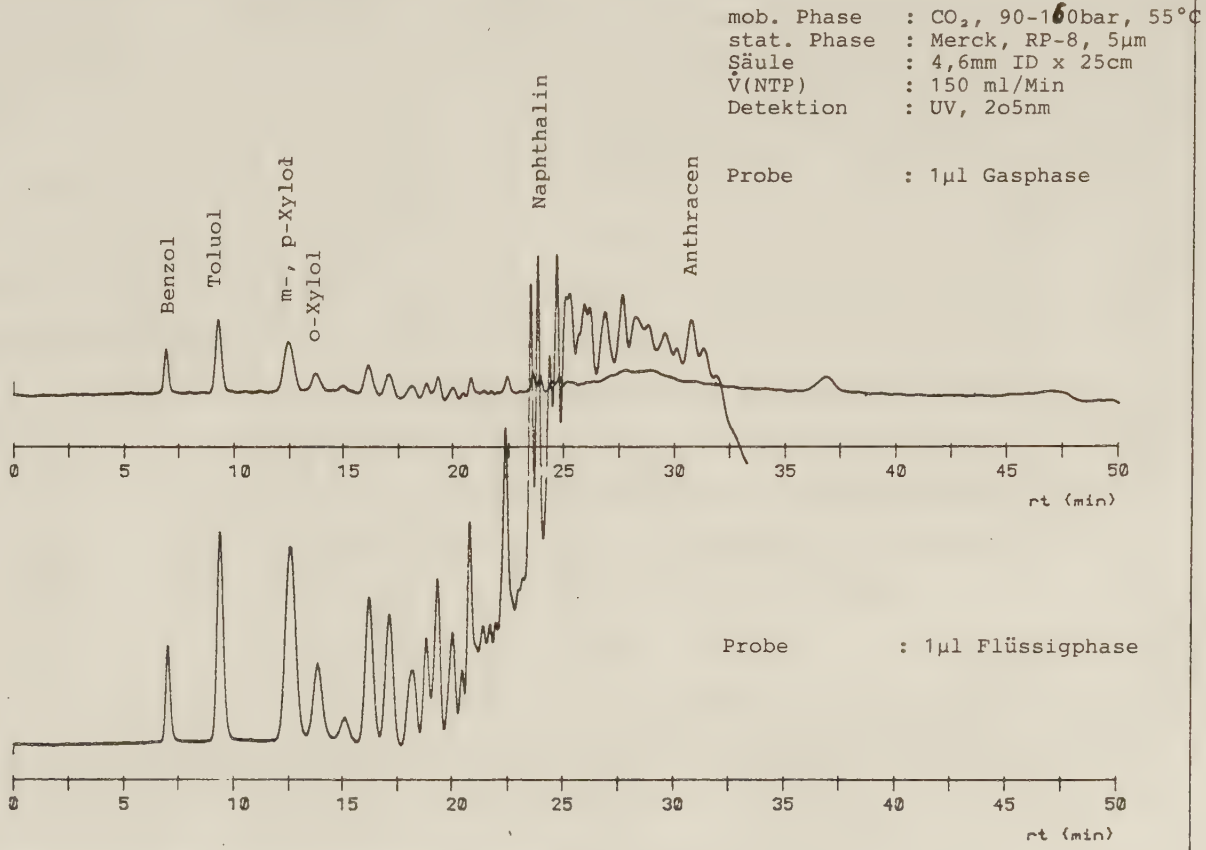


Abb.24: SFC-Rohölanalyse mit UV-Detektion

Autoklavenbedingungen: 200bar, 68°C
Zusammensetzung der Probe(Gew%):

CO_2	30 Gew%
$C_1 - C_6$	2 Gew%
Rohöl	68 Gew%

mob. Phase : CO_2, 42°C, 90bar
stat. Phase : SHANDON Hypersil C18, 10µm
Säule : 4,6mm ID x 25cm
$\dot{V}$(NTP) : 400 ml/Min
Detektion : IR + UV

Probe : 10µl Flüssigphase
Detektion : IR, 3,4µm

Eichanalyse

16 15 14 13 12 11 10 7 C-Kettenlänge

Probe : 1µl Flüssigphase
Detektion : UV, 205nm

1 Min

Anthracen

Naphthalin

o-, m-, p-Xylol

Toluol

Benzol

Abb.25: Rohölanalyse mit SFC

5.1.3 Fettsäuremethylester analysiert mit IR - Detektion

Wenn Substanzgemische analysiert werden müssen die im Molekül keine chromophoren Gruppen enthalten aber C-H - Bindungen besitzen kann wie bereits in Abb. 25 dargestellt die IR-Absorption dieser Bindungen für die Detektion ausgenützt werden. In den folgenden Beispielen wurde mit zwei Detektoren analysiert. IR-Spektrometer und UV-Detektor wurden hintereinander geschaltet.
Während das IR-Spektrometer die Anwesenheit von Chloroform nicht anzeigt, zeigt das UV-Spektrometer keine Anwesenheit der Fettsäureester.
In Abb. 26 ist dargestellt wie sich die Methylester der C14, C16 und C18 Fettsäuren auf revers phase C18 in relativ kurzer Zeit trennen lassen.
Dass dies auf revers phase C8 unter gleichen Bedingungen nicht möglich ist, ist aus Abb. 27 ersichtlich.
Die Trennung von Stearinsäure- und Ölsäureestern ist ebenfalls möglich Abb. 28 . Wenn die Ester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren nebeneinander vorhanden sind wird, wie in Abb. 29 dargestellt keine ausreichende Trennung bei 120 bar erreicht.
Fur die Analyse wurden 20mg Substanzgemisch in 80µl Benzol und 20µl Chloroform gelöst und davon 1µl analysiert.
Das bei der IR- Detektion gegenüber UV ungünstigere Signal-Rausch-Verhältnis wird bei schnellen Analysen mit kurzen Säulen und hohen linearen Geschwindigkeiten der mobilen Phase verbessert.

Abb. 26 :

mob. Phase : CO_2, 24°C, 120bar
stat. Phase : HS 3 - C18, 3µm
Säule : 4,6mm ID x 3cm
V̇(NTP) : 700 ml/Min
Detektion : UV, 254nm
IR 3,4µm

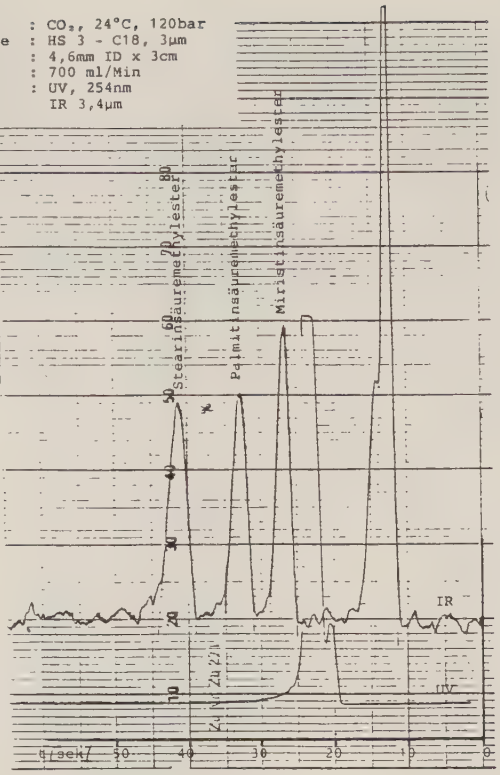


Abb. 27

mob. Phase : CO_2, 24°C, 120bar
stat. Phase : HS 3 - C8, 3µm
Säule : 4,6mm ID x 3cm
V̇(NTP) : 700 ml/Min
Detektion : UV, 254nm
IR 3,4µm

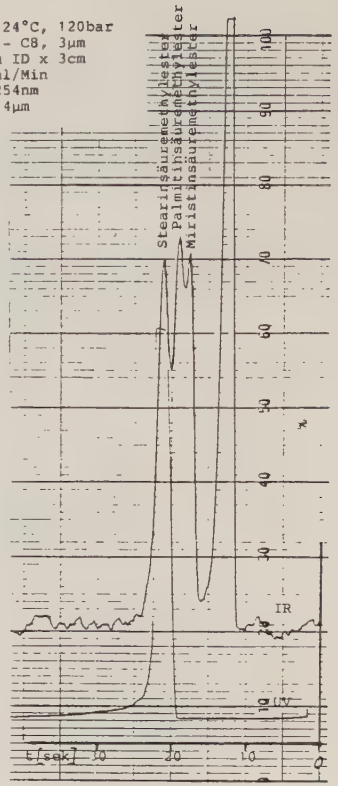


Abb. 29

mob. Phase : CO_2, 24°C, 120bar
stat. Phase : HS 3 - C18, 3µm
Säule : 4,6mm ID x 3cm
V̇(NTP) : 700 ml/Min
Detektion : UV, 254nm
IR, 3,4µm

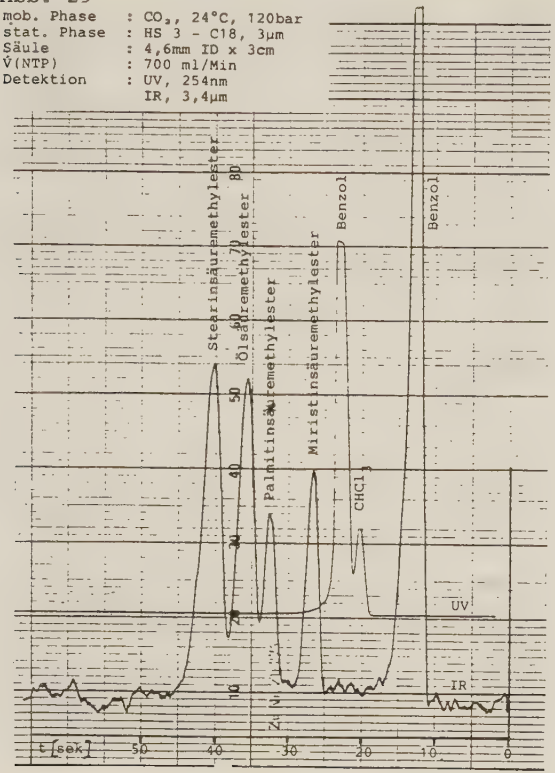
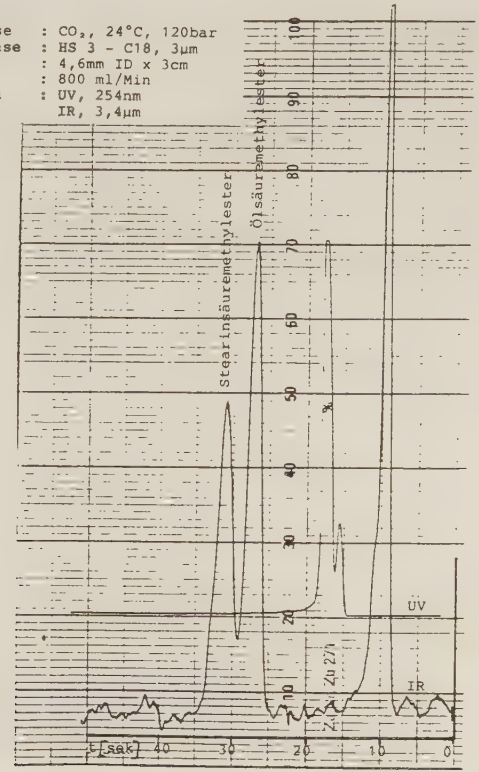


Abb. 28

mob. Phase : CO_2, 24°C, 120bar
stat. Phase : HS 3 - C18, 3µm
Säule : 4,6mm ID x 3cm
V̇(NTP) : 800 ml/Min
Detektion : UV, 254nm
IR, 3,4µm



5.2 Der Einfluss der Teilchengrösse der stationären Phase bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen.

Von Gere (47) wurde gezeigt, dass beim Einsatz kleinerer Partikel die Höhe pro theoretischer Stufe sinkt, 3 µm führen zu einem kleineren HETP als 5 µm Partikel.
Diese Messungen wurden an polycyklischen Aromaten durchgeführt. Ob eine Übertragbarkeit auf aliphatische Kohlenwasserstoffe möglich ist, und für welche Molgewichtsbereiche, wurde geprüft. Unter vergleichbaren Bedingungen wurde von revers phase C18 auf Säulen mit 10, 5 und 3 Mikrometer Partikelgrösse analysiert.
Die berechneten Höhenequivalente pro theoretischer Stufe sind in den Abbildungen 30 bis 33 bei verschiedenen mittleren linearen Geschwindigkeiten als Funktion der C-Kettenlänge dargestellt.
Aus den Auftragungen ist ersichtlich, dass eine Verringerung der Stufenhöhe bei kleineren Partikeln auch bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen auftritt. Es zeigt sich ausserdem, dass die bei grösseren Partikeln stärkere Abhängigkeit des Höhenequivalents von der C-Kettenlänge bei den 3µm Säulen vermindert wird.
Des halb wurde bei späteren Analysen wenn möglich nur noch mit 3 µm Partikeln gearbeitet.
Aus Abb. 33 ist ersichtlich, dass höhere Strömungsgeschwindigkeiten die Trennleistung dieser stationären Phasen nicht wesentlich vermindert. Das berechnete Höhenequivalent einer Stufe steigt zwar wieder, in Abhängigkeit vom Molgewicht, mit höherer Geschwindigkeit der mobilen Phase. Dies lässt sich wie aus der Kurve 4 ersichtlich, mit Hilfe eines Druckprogramms kompensieren.
Gegenüber der in der Darstellung in Abb.30 benutzten Einstellung, bedeutet dies die 20-fache Analysengeschwindigkeit bei gleicher Trennleistung.

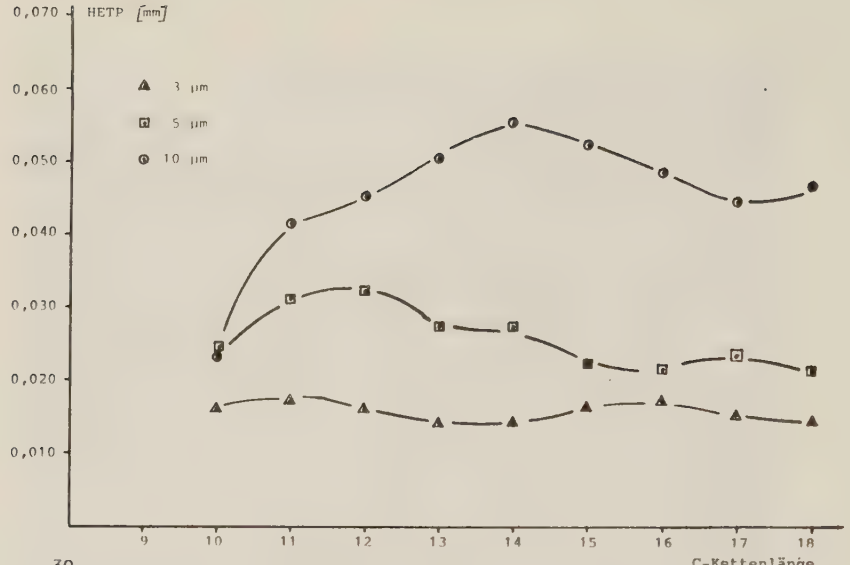


Abb. 30: Einfluß der Partikelgröße auf die Stufenhöhe bei 0,14 cm/sek

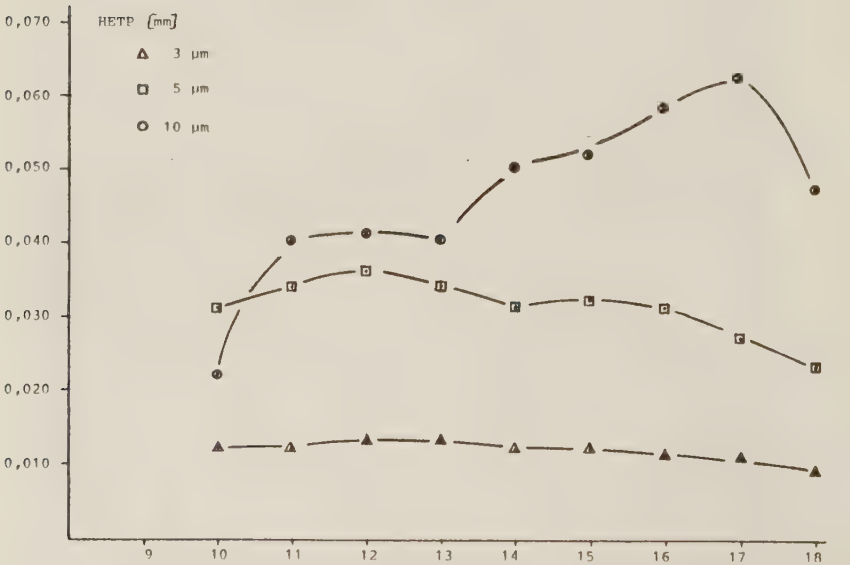


Abb. 31: Einfluß der Partikelgröße auf die Stufenhöhe bei 0,37 cm/sek

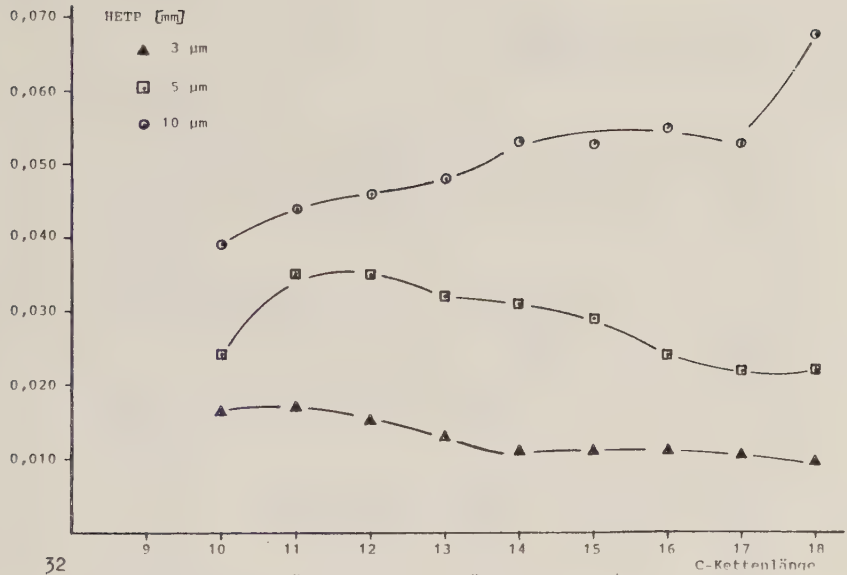


Abb. 32 : Einfluß der Partikelgröße auf die Stufenhöhe bei 0,86 cm/sek

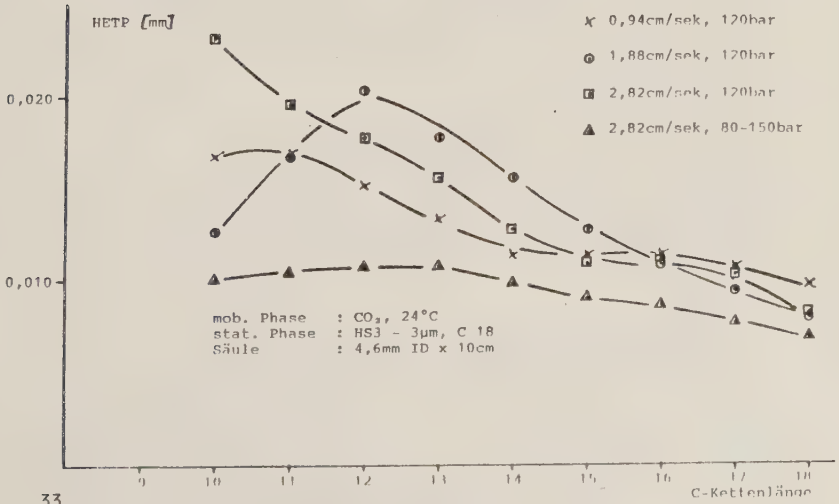


Abb. 33 : Einfluß eines Druckprogramms auf die Trennleistung

5.3 High-Speed-Analytik mit dem Fluidchromatographen

Schnelle Analytik erleichtert den Zugriff auf kinetische Daten, und auf Istwerte in Produktionsanlagen. Als Ergebnis ist bessere Führung von Anlagen möglich.Ausserdem können Experimente die aufwendig weil zeitraubend sind schneller abgeschlossen werden.

Ein wichtiger Vorteil der Fluidchromatographie ist die niedrige Viskosität der mobilen Phasen. Das ermöglicht die Anwendung längerer Säulen oder Säulen mit kleineren Partikeln, ohne grosse Druckverluste in Kauf nehmen zu müssen.
In Kap.5.2 wurde gezeigt, dass bei Verwendung kleinerer Partikel die Zahl der theoretischen Böden pro Längeneinheit in einer Säule steigt.

Es wurde deshalb untersucht wie sich kleinere Partikelgrössen mit steigender linearer Geschwindigkeit der mobilen Phase auf das Trennverhalten der Säulen auswirken.

Um das Totvolumen so weit als möglich zu reduzieren wurden alle Leitungen vom Einlassteil zur Säule und zum Detektor so kurz wie möglich und mit 0.08 mm Innendurchmesser ausgeführt.
Die Totvolumen der Küvetten waren:

IR	5.4 Mikroliter	bei 1.0 mm Schichtdicke
UV	1.4 Mikroliter	bei 6.0 mm Schichtdicke

Der dynamische Bereich :

IR	0.001-2.5	Absorption Units
UV	0.001-2.000	Absorption Units

Die Zeitkonstanten :

IR	1.00 sek Full Scale
UV	0.02 sek Full Scale

Bei Einsatz der Messwerterfassung wurden 20 Messwerte pro Sekunde abgespeichert.
Als günstigste stationäre Phase zur Trennung von Kohlenwasserstoffen wurde Octadecylsilan mit 3 µm Partikeln ermittelt. Die Säule hatte 4.6 mm ID und 10 cm Länge. Es wurde mit 140 bar CO2 bei 42° C analysiert.

Der Gasdurchfluss wurde bei niedrigen Werten mit einem Seifenblasenströmungsmesser bei höheren mit einer Gasuhr gemessen.

Damit konnten für die lineare Geschwindigkeit der mobilen Phase Werte zwischen 0.05 bis 5 cm/sek eingestellt werden.

Die Retentionszeiten für C10, C14 und C18 Kohlenwasserstoffe sind in Abb. 34 dargestellt.

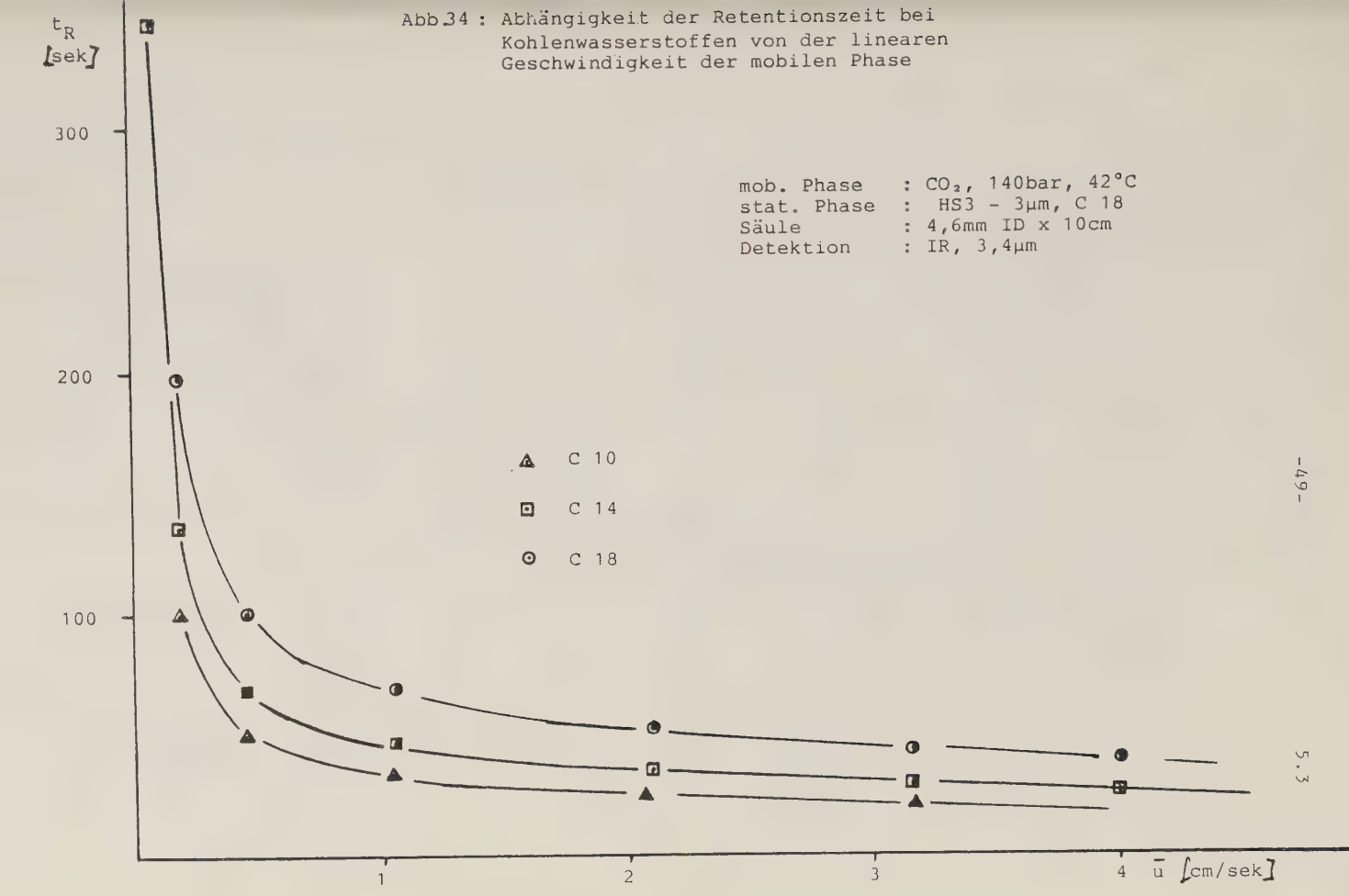
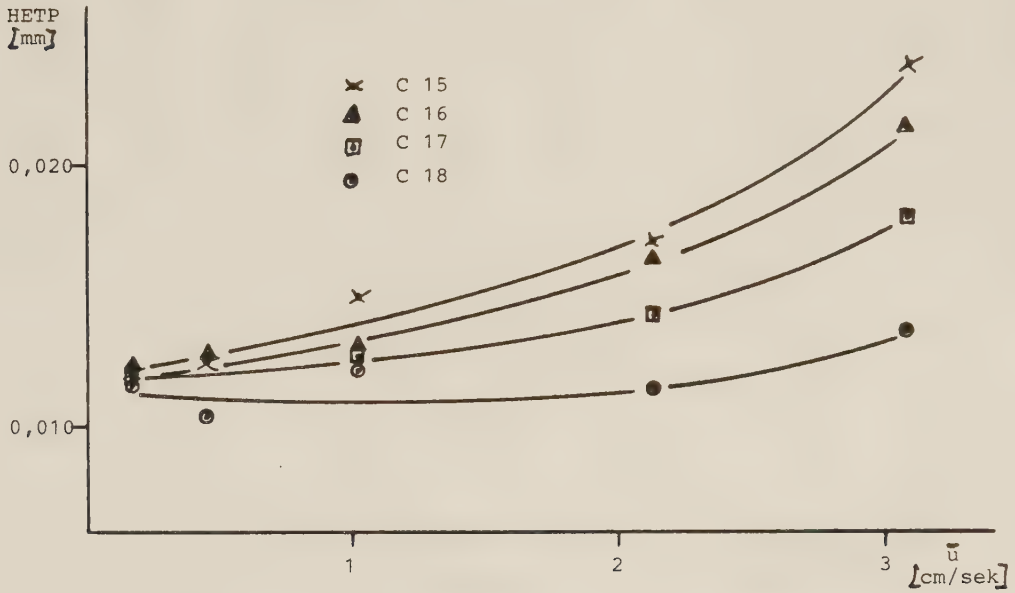


Abb.34 : Abhängigkeit der Retentionszeit bei Kohlenwasserstoffen von der linearen Geschwindigkeit der mobilen Phase

5.3

Abb.35 : HETP als Funktion der linearen Geschwindigkeit der mobilen Phase



Nach einem sehr steilen Abfall der Retentionszeiten wird ab etwa 1cm/sek bei weiterer Steigerung der Lineargeschwindigkeit nur noch eine minimale Verminderung der Retentionszeiten erreicht.
Wird aus den chromatografischen Kennwerten das Höhenequivalent einer theoretischen Stufe für verschiedene C-Kettenlängen ermittelt so ergibt sich der in Abb.35 dargestellte Kurvenverlauf.
Man erkennt, dass für C15 ein stäkerer Anstieg der HETP erfolgt als für C18.
Ob vollständige Trennung von Stoffpaaren erreicht wird läßt sich am besten an den Zahlenwerten der Auflösung erkennen.
Diese sind für C10 bis C18 in der Tabelle 2 aufgelistet.
Die Kettenlängenabhängigkeit der Auflösung ist relativ gut reproduzierbar, eine Erklärung für den nicht linearen Verlauf kann aus dem vorliegenden experimentellen Material nicht abgeleitet werden.
Es zeigt sich aber, dass auch bei höheren linearen Geschwindigkeiten der mobilen Phase noch Trennung möglich ist.
Diese im Vergleich zur HPLC hohen linearen Geschwindigkeiten sind nur durch die geringere Viskosität der überkritischen Gase möglich. Der Unterschied wird durch einen Kennwertevergleich deutlich (Tabelle 3).
In Abb.36 ist die Trennung von Kohlenwasserstoffhomologen mit steigender linearer Geschwindigkeit dargestellt. Auch bei Trennung von C7 bis C18 in 60 Sekunden wird noch eine ausreichende Auflösung erreicht.
Vergleichbare Analysengeschwindigkeiten wurden auch mit Kapillar-SFC erreicht.

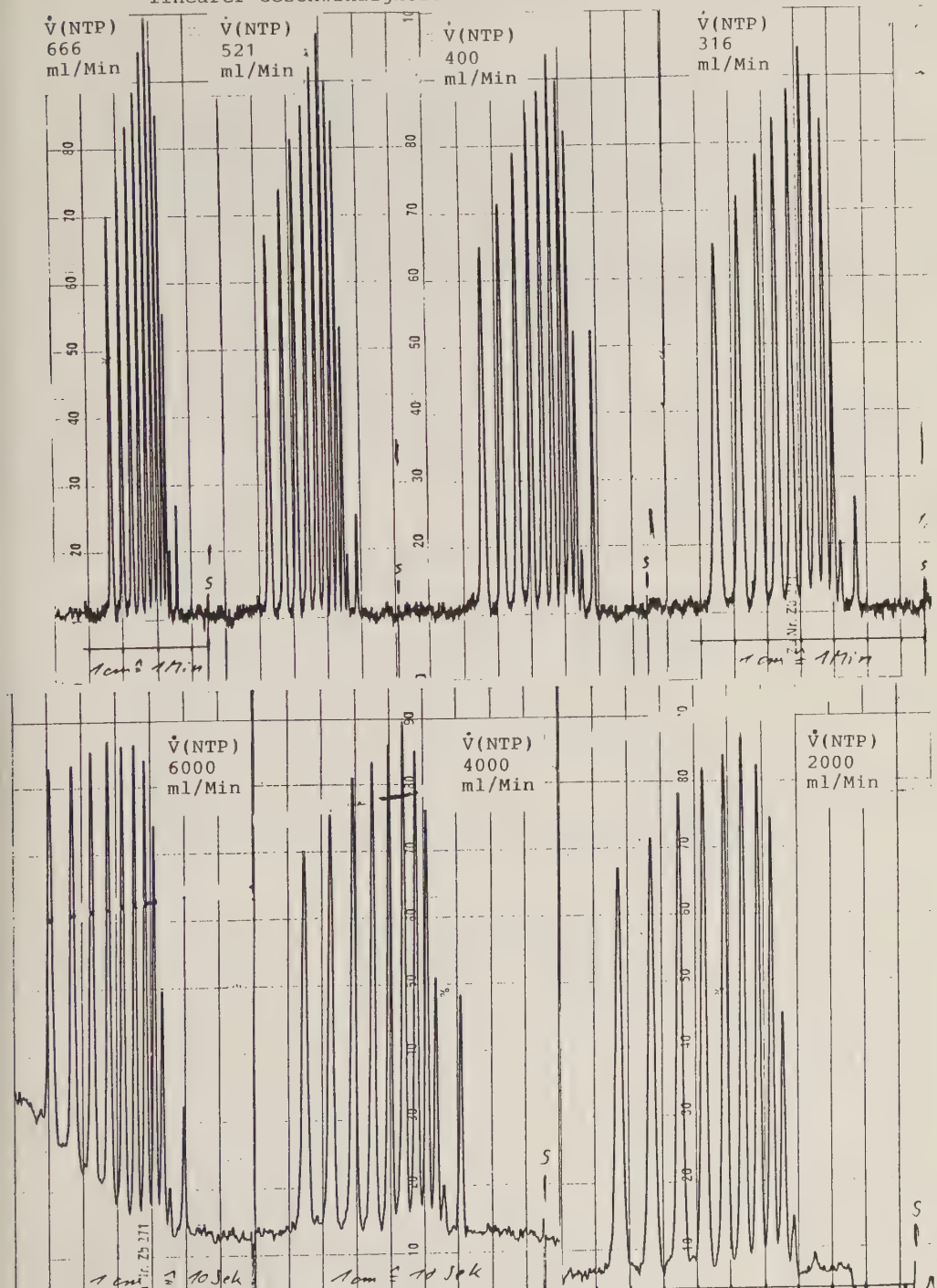
Tabelle 3 : Typische Kennwerte für wichtige Parameter von GC, SFC und HPLC

Parameter	GC	SFC	HPLC
Diffusion coefficient, $D_{1,2}$ (cm^2/sec)	10^{-1}	10^{-4}	10^{-5}
Density (g/cm^3)	10^{-3}	0.8	1
Viscosity (g/cm-sec)	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-2}

$\bar{U}$ [cm/sek] / Kettenlänge	0,18	0,45	1,05	2,11	3,16
C 10	1,36	1,32	1,07	1,22	1,08
C 11	1,44	1,37	1,11	1,60	1,33
C 12	1,60	1,40	1,35	1,64	1,31
C 13	1,72	1,61	1,62	1,63	1,47
C 14	1,86	1,83	1,70	1,77	1,53
C 15	1,95	1,91	1,80	1,85	1,44
C 16	1,94	2,03	2,04	1,95	1,66
C 17	2,13	2,07	2,18	2,14	1,95
C 18	2,20	2,41	2,23	2,40	2,29

Tabelle 2 : Auflösung mit verschiedenen Geschwindigkeiten der mobilen Phase bei C 10 bis C 18 Kettenlänge

Abb. 36: Trennung von Kohlenwasserstoffen(C_7, C_9-C_{18}) mit steigender linearer Geschwindigkeit der mobilen Phase



5.4 Vergleich unterschiedlicher Fluide

Um den Einfluss unterschiedlicher Fluide besser beurteilen zu können, wurde der Versuch gemacht unter den gleichen Bedingungen bezogen auf Säule, Druck und Durchfluss Chromatogramme von Aromatengemischen mit verschiedenen Fluiden zu erstellen. Parallel dazu wurden UV-Spektren der untersuchten Aromaten, gelöst in unterschiedlichen Fluiden, angefertigt um lösungsmittelabhängige Veränderungen im UV-Spektrum zu erfassen.

Dabei wurden folgende Aromaten untersucht:

Benzol

Smp. 5.5°C
Sdp.80.2°C

Naphthalin

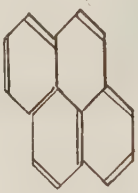
Smp. 80°C
Sdp.218°C

Anthracen

Smp. 216°C
Sdp. 354°C

Fluoren

Smp. 114°C
Sdp. 295°C



Pyren

Smp. 150°C
Sdp. > 360°C

Es wurde 1 µl einer Lösung, eines Gemisches dieser Aromaten, in Heptan analysiert, die folgende Mengen enthielt :

Benzol	0.38 Gew %
Naphthalin	0.34 Gew %
Fluoren	0.07 Gew %
Anthracen	0.07 Gew %
Pyren	0.07 Gew %
Heptan	99.07 Gew %

Zur Vermessung der Wellenlängenabhängigen Extinktion wurden jeweils 100 Chromatogramme angefertigt, wobei die Wellenlänge jeweils in 2nm - Schritten verstellt wurde. Aus den Einzelintegrationen der jeweiligen Komponente wurde dann das UV-Spektrum zusammengesetzt und ausgeplottet.

Analysiert wurde auf einer revers phase Saeule HS3-C18, mit 3cm Länge und 4.6 mm Innendurchmesser. Die Partikelgrösse der stationären Phase war 3 µm.

Die Analysenbedingungen waren:

Druck	:	120 bar
Temperatur	:	23° C
Flow	:	670 ml/min
Fluide	:	Kohlendioxid
		Distickstoffmonoxid
		Propan
		Propylen
		Schwefelhexafluorid

Als UV-Spektrometer wurde ein HPLC-Detektor der Fa. PERKIN ELMER vom Typ LC95 mit einer 1.4 µl Küvette benutzt.

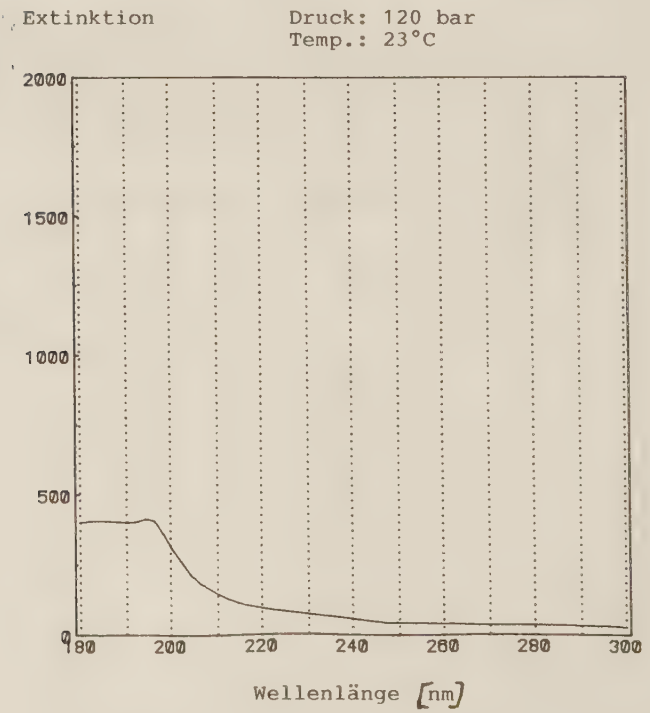
Die UV-Spektren der einzelnen Fluide als Lösungsmittel konnten nicht von Reinstgasen gemessen werden, sie können nur auf die bei dieser Arbeit verwendeten Gase bezogen werden, wobei die auftretenden Maxima auch von eventuellen Verunreinigungen stammen können.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln dargestellt.

5.4.1 Kohlendioxid als mobile Phase

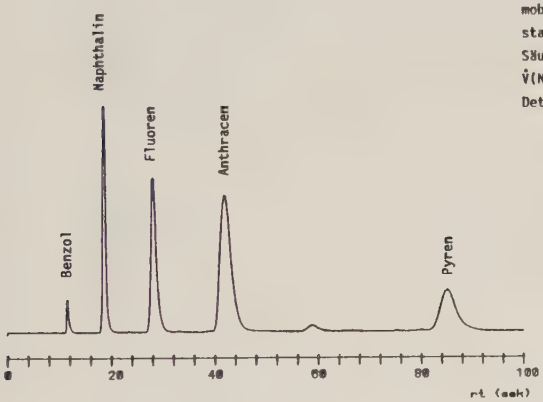
Für die Untersuchungen wurde Kohlendioxid der Fa. Agefko der Reinheit 98.9 % verwendet.
Aus dem Lösungsmittelspektrum (Abb. 37) ist zu erkennen, dass im UV-Bereich trotz eines Maximums bei ca. 190nm aufgrund der geringen Absorbtionsintensität bis zu 180nm detektiert werden kann.
Für die genannten Aromaten wurden durch Vergleichsanalysen (Abb. 38 und Abb 39) mit high-speed-Säulen mit 3cm Länge und 3µm Partikelgrösse mit C18 bzw. mit Silika als stationäre Phase bei 120bar und 23°C die in Tabelle 4 aufgelisteten chromatographische Kennwerte gemessen.

Abb.37: UV-Spektrum von Kohlendioxid



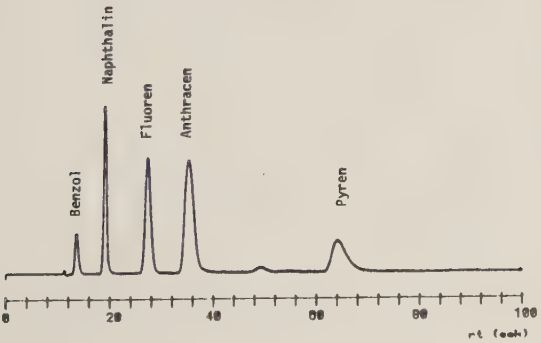
CO_2 als mobile Phase

Abb. 38: 3 cm Kartusche mit C 18 - 3 µm



mob. Phase : CO_2, 23 °C, 120 bar
stat Phase : HS3-C18, 3 µm
Säule : 4,6 mm ID x 3 cm
$\dot{V}$(NTP) : 670 ml/Min
Detektion : UV, 254 nm

Abb. 39: 3 cm Kartusche mit Si - 3 µm



mob. Phase : CO_2, 23 °C, 120 bar
stat. Phase : HS3-Si, 3 µm
Säule : 4,6 mm ID x 3 cm
$\dot{V}$(NTP : 670 ml/Min
Detektion : UV,254 nm

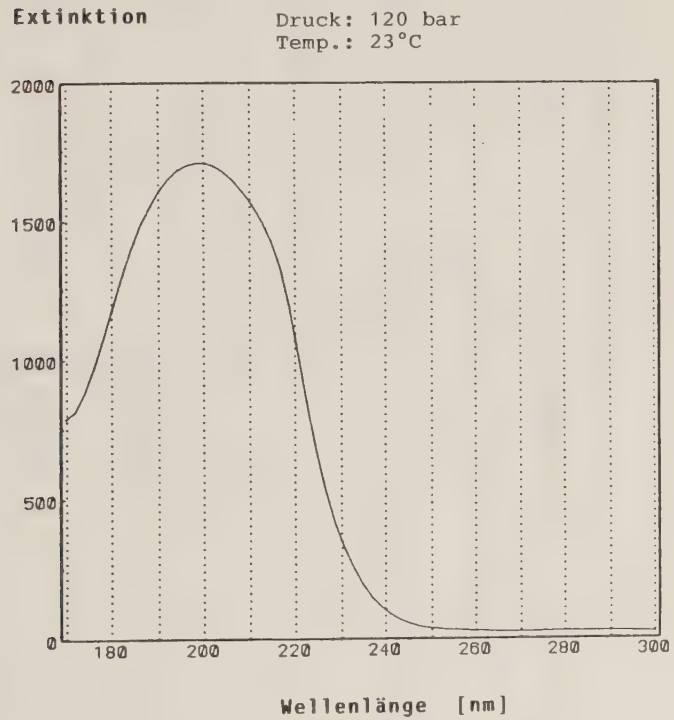
Tabelle 4 : **Chromatographische Daten zur Aromatentrennung mit CO_2**

HS3- 3 µm	C18 - 3 cm				Si - 3 cm			
	t_R [sek]	α	K	R	t_R [sek]	α	K	R
Benzol	11		--	--	13,6		--	--
		--		2,53		--		3,12
Naphthalin	16,7		0,52		18,9		0,39	
		3,03		3,6		2,59		3,82
Fluoren	28,4		1,58		27,3		1,01	
		1,80		3,11		1,57		2,43
Anthracen	42,4		2,85		35,2		1,59	
		2,38		6,19		2,34		5,99
Pyren	85,7		6,79		64,2		3,72	

5.4.2 Distickstoffmonoxid als mobile Phase

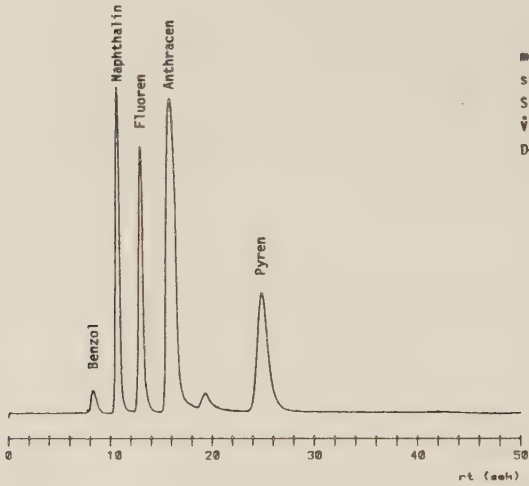
In einer weiteren Versuchsreihe wurde Distickstoffmonoxid der Fa. Linde der Reinheit 99.5% verwendet.
Aus dem Lösungsmittelspektrum (Abb.40) ist zu erkennen, dass im UV-Bereich ein Maximum bei 200nm vorliegt. Dies bedeutet, dass mit einfacheren UV-Detektoren praktisch nur bis zu 230 nm als kürzeste Wellenlänge gemessen werden kann.
Für die genannten Aromaten wurden durch Vergleichsanalysen (Abb.41 und Abb.42) mit high-speed-Säulen mit 3cm Länge und 3µm Partikelgrösse mit C18 bzw. Silika als stationäre Phase bei 120bar und 23°C die in Tabelle 5 aufgeführten chromatographischen Kennwerte gemessen.

Abb.40: UV-Spektrum von Distickstoffmonoxid



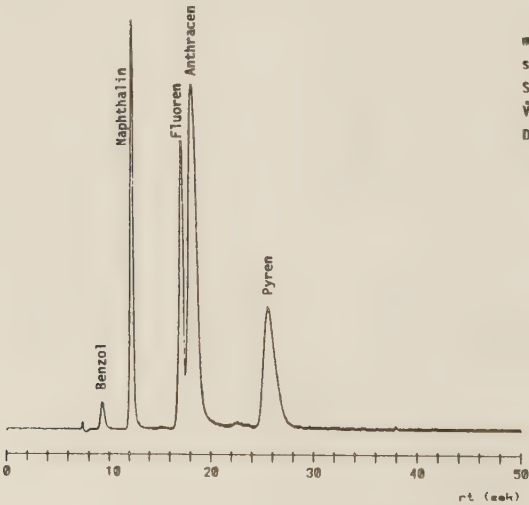
N_2O als mobile Phase

Abb.41 : 3 cm Kartusche mit C 18 - 3 µm



mob. Phase : N_2O, 23 °C, 120 bar
stat. Phase : HS3-C18, 3 µm
Säule : 4,6 mm ID x 3 cm
$\dot{V}$(NTP) : 670 ml/Min
Detektion : UV, 254 nm

Abb. 42: 3 cm Kartusche mit Si - 3 µm



mob. Phase : N_2O, 23 °C, 120 bar
stat. Phase : HS3-Si, 3 µm
Säule : 4,6 mm ID x 3 cm
$\dot{V}$(NTP) : 670 ml/Min
Detektion : UV, 254 nm

Tabelle 5 : **Chromatographische Daten zur Aromatentrennung mit N_2O**

HS3- 3 µm	C18-3cm				Si-3 cm			
	t_R [sek]	α	K	R	t_R [sek]	α	K	R
Benzol	8,2		--	--	9,2	--	--	--
		--		1,50		--		2,34
Naphthalin	10,6		0,29		12,1		0,32	
		2,24		1,36		2,72		3,39
Fluoren	13,5		0,65		17,2		0,87	
		1,57		1,18		1,17		0,72
Anthracen	16,6		1,02		18,6		1,02	
		2,03		2,65		1,76		2,66
Pyren	25,2		2,07		25,8		1,80	

5.4.3 Propan als mobile Phase

Für die Untersuchungen wurde desodoriertes Propan mit 98%iger Reinheit verwendet.
Aus dem Lösungsmittelspektrum (Abb.43) ist ersichtlich, dass im UV-Bereich ein Maximum bei 195 nm vorliegt. Dies bedeutet, dass mit UV-Detektoren mit geringer Grundlinienkompensationskapazität im Wellenlängenbereich von +/- 20nm vom Maximum nicht detektiert werden kann.
Für die genannten Aromaten wurden Vergleichsanalysen mit high-speed-Säulen mit 3cm Länge und 3µm Partikelgrösse mit C8, C18 bzw. Silika als stationäre Phase bei 120bar und 23°C angefertigt.
In Abb.44 ist die Analyse mit der unpolaren stationären Phase in Abb.45 mit der polaren dargestellt.

Wird jedoch die Anzahl der für die Trennung eingesetzten theoretischen Stufen, durch Verlängerung der Säule erhöht, ist vollständige Trennung bis auf die Basislinie auch mit revers phase C18 möglich. Allerdings wird dann bereits die vierfache Analysenzeit benötigt (Abb.46).

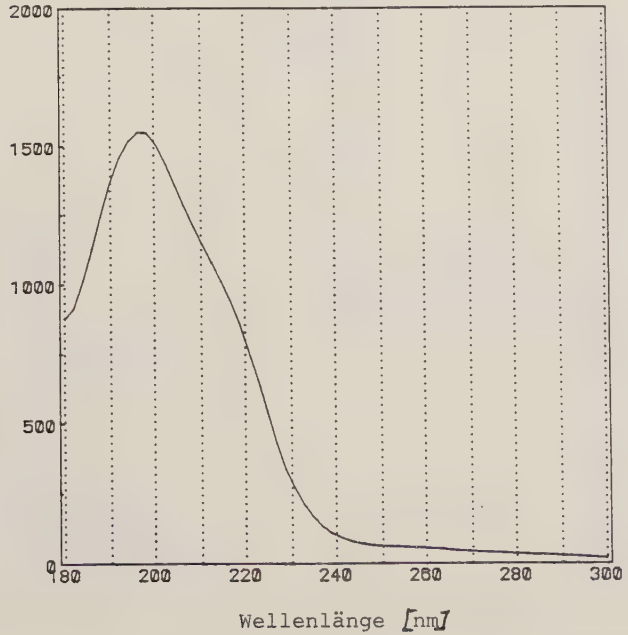
Die unterschiedliche Trennleistung der Säulen ist auch aus den in Tab.6 aufgelisteten chromatographischen Kennwerten ersichtlich.
Mit der stationären Phase RP C8 wird keine Trennung dieser Aromaten erzielt. Dies geht aus den Abbildungen 47 bis 49 hervor.

Propan ist als mobile Phase dann von Bedeutung wenn z.B. Extraktionsprozesse überwacht werden sollen, bei denen Propan selbst das Extraktionsmittel oder eine Komponente des Extraktionsmittels ist, weil mobile Phasen wie Kohlendioxid für die darin gelösten Substanzen keine ausreichende Lösefähigkeit besitzen.
Bei Kohlendioxid würde dies bedeuten, dass ein grosser Anteil der zu analysierenden Substanzen in den Leitungen und auf der Säule ausfallen würden und nicht analysierbar wären.

Abb.43 : UV-Spektrum von Propan

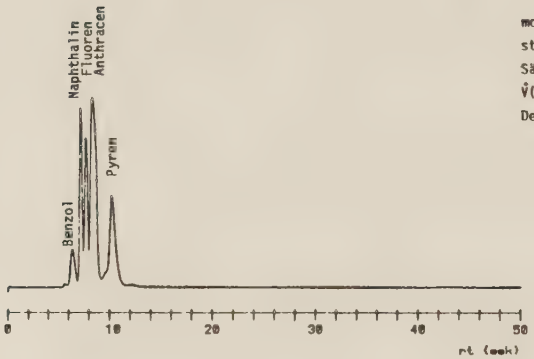
Extinktion

Druck: 120 bar
Temp.: 23°C



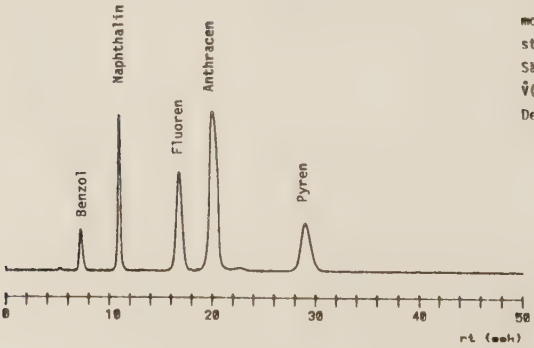
Propan als mobile Phase

Abb. 44 : 3 cm Kartusche mit C 18 - 3 µm



mob. Phase : Propan, 23 °C, 120 bar
stat. Phase : HS3-C18, 3 µm
Säule : 4,6 mm ID x 3 cm
$\dot{V}$(NTP) : 670 ml/Min
Detektion : UV,254 nm

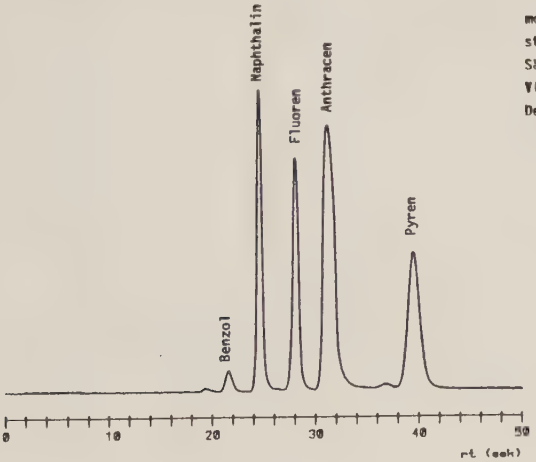
Abb. 45 : 3 cm Kartusche mit Si - 3 µm



mob. Phase : Propan, 23 °C, 120 bar
stat. Phase : HS3-Si, 3 µm
Säule : 4,6 mm ID x 3 cm
$\dot{V}$(NTP) : 670 ml/Min
Detektion : UV,254 nm

Einfluß der Säulenlänge auf die Trennleisung mit Propan als mobiler Phase

Abb. 46: 10 cm Säule mit C 18 - 3 µm



mob. Phase	: Propan, 23 °C, 120 bar
stat. Phase	: HS3-C18, 3 µm
Säule	: 4,6 mm ID x 10 cm
V(NTP)	: 670 ml/Min
Detektion	: UV,254 nm

Tabelle 6 : **chromatographische Daten zur Aromatentrennung mit Propan**

HS3 - 3 µm	C 18 - 3 cm				Si - 3 cm				C 18 - 10 cm			
	t_R [sek]	α	K	R	t_R [sek]	α	K	R	t_R [sek]	α	K	R
Benzol	6,5		--	--	7,2		--	--	21,7		--	--
		--		1,22		--		5,03		--		2,07
Naphthalin	7,2		0,11		11,0		0,53		24,8		0,14	
		1,82		1,19		2,49		4,96		2,14		2,00
Fluoren	7,8		0,20		16,7		1,32		28,2		0,30	
		1,15		0,24		1,33		1,87		1,53		1,45
Anthracen	8,0		0,23		19,8		1,75		31,6		0,46	
		2,39		1,79		1,72		4,60		1,78		2,56
Pyren	10,1		0,55		28,9		3,01		39,4		0,82	

Einfluß der stationären Phase mit Propan als mobile Phase

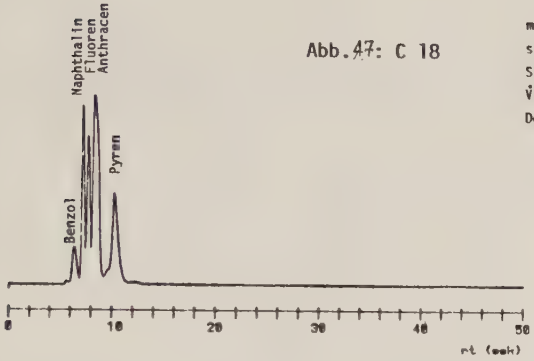


Abb. 47: C 18

mob. Phase : Propan, 23 °C, 120 bar
stat. Phase : HS3-C18, 3 µm
Säule : 4,6 mm ID x 3 cm
$\dot{V}$(NTP) : 670 ml/Min
Detektion : UV,254 nm

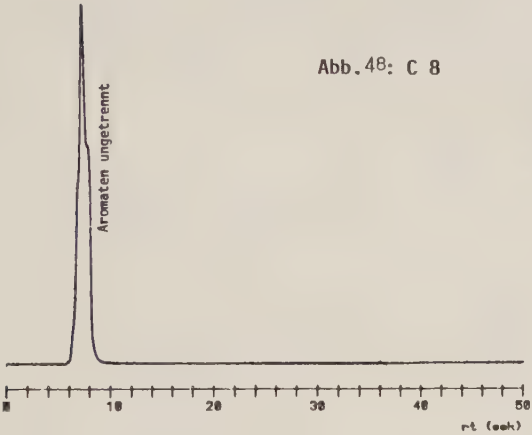


Abb. 48: C 8

mob. Phase : Propan, 23 °C, 120 bar
stat. Phase : HS3-C8, 3 µm
Säule : 4,6 mm ID x 3 cm
$\dot{V}$(NTP) : 670 ml/Min
Detektion : UV,254 nm

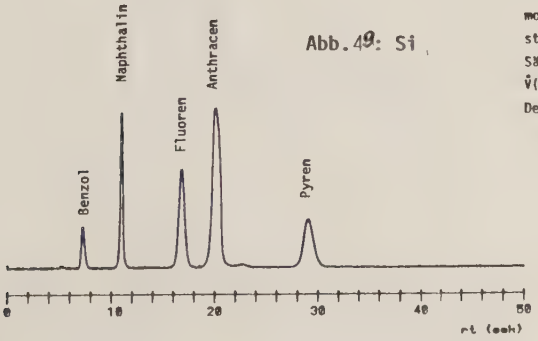


Abb. 49: Si

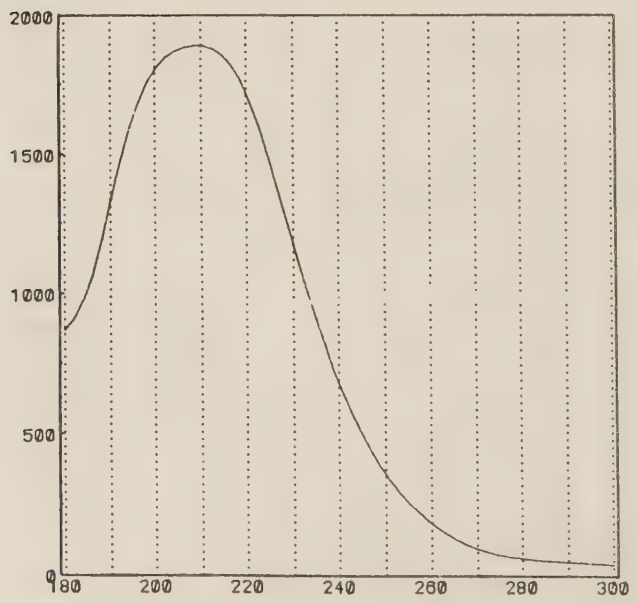
mob. Phase : Propan, 23 °C, 120 bar
stat. Phase : HS3-Si, 3 µm
Säule : 4,6 mm ID x 3 cm
$\dot{V}$(NTP) : 670 ml/Min
Detektion : UV,254 nm

5.4.4 Propylen als mobile Phase

Für die Untersuchungen wurde Propylen der Fa. Schuchardt der Reinheit 99.6 verwendet.

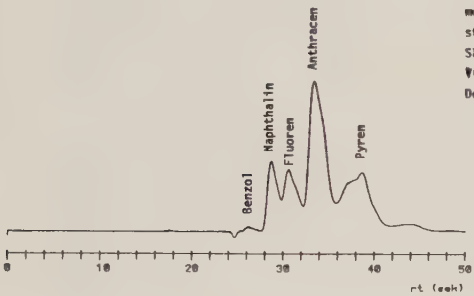
Aus dem Lösungsmittelspektrum (Abb.50) ist zu erkennen, dass im UV-Bereich ein Maximum bei 210nm vorliegt. Dies bedeutet, dass mit UV-Detektoren mit geringer Grundlinienkompensationskapazität im Wellenlängenbereich von +/- 30nm vom Maximum nicht detektiert werden kann.
Um den Einfluss einer Doppelbindung in der mobilen Phase auf die Trennung der genannten Aromaten zu testen, wurde auf C18 und Silika mit 3 µm Partikelgrösse in der stationären Phase analysiert. Auf C18 konnte mit 3cm Säulenlaenge keine Trennung erreicht werden, erst durch hintereinanderschalten einer 10cm und einer 3cm Säule wurde eine Trennung wie sie in Abb.51 dargestellt ist erhalten.
Auf der polaren Säule ist jedoch eine teilweise Trennung mit der 3cm Säule möglich Abb.52 , wobei sich die Retentionszeiten um den Faktor 4 verkürzen. Die zugehörigen Kennwerte sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Abb. 50: UV-Spektrum von Propylen



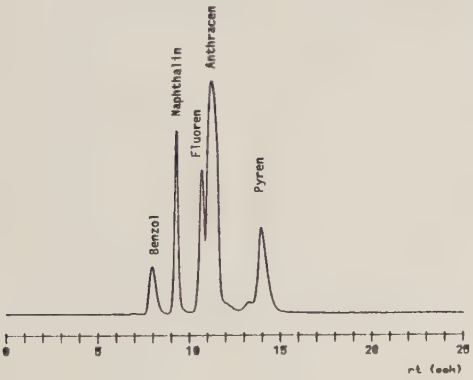
Propen als mobile Phase

Abb. 51: 13 cm Säule mit C 18 - 3 µm



mob. Phase : Propen, 23 °C, 120 bar
stat. Phase : HS3-C18, 3 µ m
Säule : 4,6 mm ID x 13 cm
V̇(NTP) : 670 ml/Min
Detektion : UV, 254 nm

Abb. 52: 3 cm Kartusche mit Si - 3 µm



mob. Phase : Propen, 23 °C, 120 bar
stat. Phase : HS3-Si, 3 µm
Säule : 4,6 mm ID x 3 cm
V̇(NTP) : 670 ml/Min
Detektion : UV,254 nm

Tabelle 7 : **Chromatographische Daten zur Aromatentrennung mit Propen**

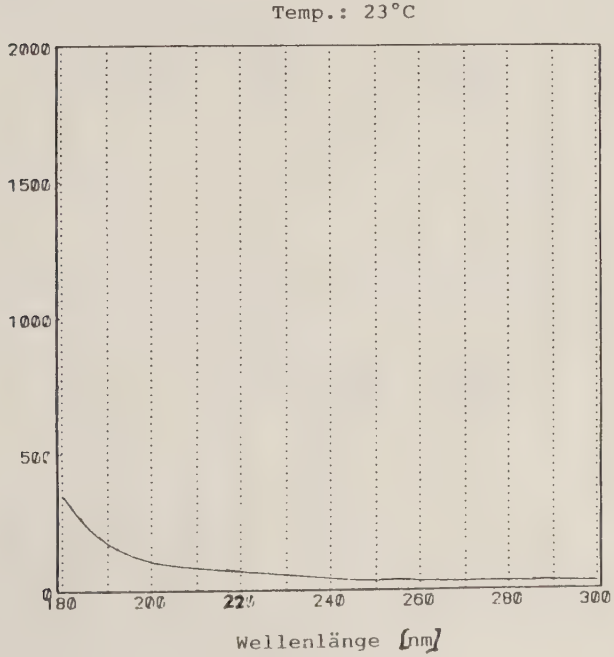
HS 3 - 3 µm	Si - 3 cm			
	t_R [sek]	α	K	R
Benzol	7,9		--	--
		--		1,73
Naphthalin	9,3		0,18	
		1,89		1,81
Fluoren	10,6		0,34	
		1,24		0,63
Anthracen	11,2		0,42	
		1,81		2,14
Pyren	13,9		0,76	

5.4.5 Schwefelhexafluorid als mobile Phase

Für die Untersuchungen wurde Schwefelhexafluorid der Fa. Linde verwendet.

Das UV-Spektrum von SF6 (Abb.53) enthält keine Absorbtionsbanden im Bereich von 180 bis 600 nm . SF6 ist damit, sicherlich auch wegen der leichteren Reindarstellung besonders gut als Lösungsmittel für die UV-Spektroskopie geeignet.
Ob sich in SF6 noch Elektronenübergänge von Sigma-Elektronen und damit C-C - und C-H - Bindungen detektieren lassen konnte nicht ueberprüft werden.
Die Löslichkeit der untersuchten Aromaten ist in SF6 so gering, dass um eine volständige Eluierung aller Substanzen zu erreichen der Druck auf 250 bar erhöht werden müsste.
Obwohl ein Vergleich dadurch erschwert wird sollte die Auswirkung dieser geringeren Löslichkeit in der mobilen Phase chromatographisch dargestellt werden.
In den Abbildungen 54 bis 56 sind die Analysen von Aromaten mit unterschiedlicher Polarität der stationären Phase dargestellt und man erkennt, dass mit SF6 selbst auf C8 als stationäre Phase eine Trennung möglich ist.
Die chromatographischen Kennwerte sind in Tab.8 aufgelistet.

Abb.53: UV-Spektrum von Schwefelhexafluorid



Schwefelhexafluorid als mobile Phase

Abb. 54: 3cm Kartusche mit C 18 - 3µm

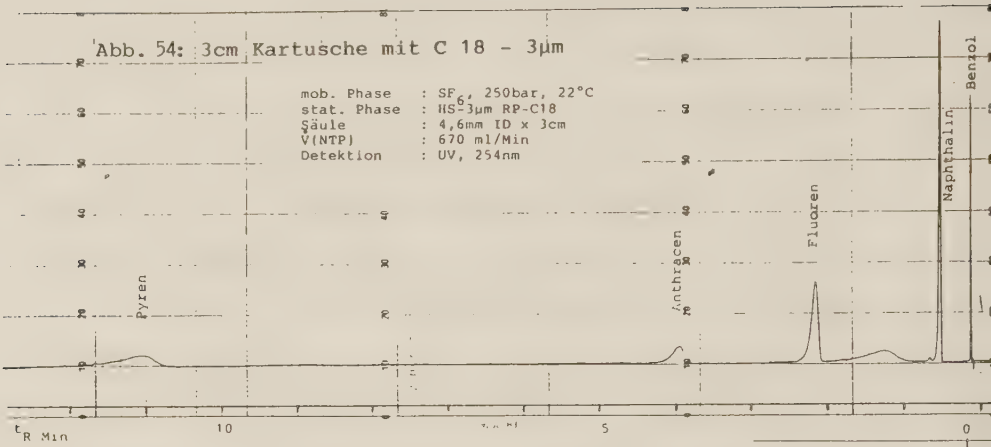


Abb. 55: 3cm Kartusche mit C 8 - 3µm

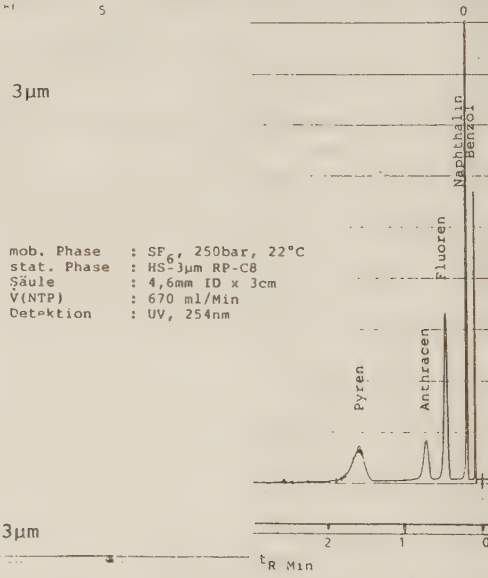


Abb. 56: 3cm Kartusche mit Si - 3µm

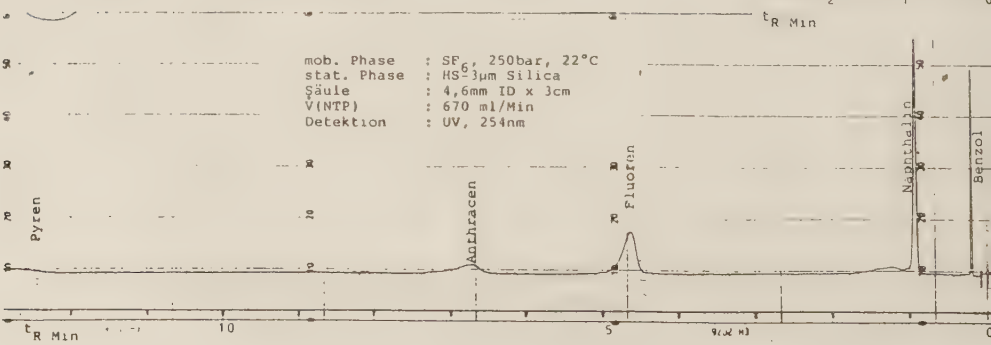


Tabelle 8 : chromatographische Daten zur Aromatentrennung mit Schwefelhexafluorid

HS3 - 3µm	C 18 - 3cm				C 8 - 3cm				Si - 3cm			
	t_R sec	α	K	R	t_R sec	α	K	R	t_R sec	α	K	R
Benzol	7,6		--	--	5		--	--	111		--	--
		--		6,1		--		3,00		--		8,8
Naphthalin	32		3,2		11		1,2		55		4,0	
		4,93		8,7		3,8		3,02		6,1		12,37
Fluoren	128		15,8		27,6		4,52		278		24,2	
		1,90		5,7		1,68		1,71		1,47		4,08
Anthracen	236		30,1		43		7,6		404		35,7	
		2,77		10,4		2,39		2,94		1,93		7,04
Pyren	640		83,2		96		18,2		770		69	

5.4.6 Vergleichende Betrachtung der untersuchten mobilen Phasen.

Aus der analytischen Leistung der verschiedenen für die NCFC einsetzbaren Fluide konnen Rückschlüsse auf die Nutzbarkeit der überkritischen Gase als Extraktionsmittel und als Lösungsmittel fuer die Durchführung von Reaktionen gezogen werden. Obwohl die Analyse im Gegensatz zur Gasextraktion meist in Konzentrationsbereichen idealer Verdünnung abläuft, ist zu erwarten, dass die Löslichkeit einer Substanz in den verschiedenen Fluiden in etwa proportional, zu der einfach messbaren Retentionszeit bei Analysen mit diesen Fluiden als mobile Phase ist. Vorausgesetzt, dass mit der gleichen stationären Phase analysiert wird. Auf diese Weise sind vergleichende Aussagen über das Lösevermögen der Fluide möglich. Von dem mit Kohlendioxid experimentell ermittelten Lösevermögen kann mit Hilfe von Retentionszeitenvergleich auf das Lösevermögen anderer Fluide geschlossen werden.

Die ermittelten chromatografischen Auflösungen sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Werden, wie in Abb.57 dargestellt die Kapazitätsverhältnisse der untersuchten Aromaten in Abhängigkeit vom Molgewicht aufgetragen ergeben sich bei unpolarer stationärer Phase parallele Kurven mit nahezu gleicher Steigung. Die mit steigendem Kapäzitätsverhältnis sinkende Löslichkeit der untersuchten Aromaten in der jeweiligen mobilen Phase kommt darin zum Ausdruck. Da die zugehörigen Phasengleichgewichte nicht bekannt sind, kann der quantitative Zusammenhang nicht diskutiert werden.

Wird eine polare stationäre Phase verwendet wie Silica in Abb.58 so erkennt man die Wechselwirkungen der Aromaten mit der stationären Phase. Die, gegenüber den anderen untersuchten mobilen Phasen, verstärkte Wechselwirkung von Kohlendioxid und Distickstoffmonoxid, mit der stationären Phase, drückt sich in niedrigeren Werten für das Kapazitätsverhältnis aus. Die Rangfolge der übrigen zum Vergleich benutzten mobilen Phasen bleibt unverändert.

	CO_2		N_2O		Propan		Propen		SF_6		
	C18	Si	C18	Si	C18	Si	C 18	Si	C 18	Si	Si
Naphthalin	2,5	3,12	1,5	2,34	1,22	5,03	--	1,73	6,1	3,0	8,8
Fluoren	3,6	3,82	1,36	3,39	1,19	4,96	--	1,81	8,73	3,02	12,4
Anthracen	3,11	2,43	1,18	0,72	0,24	1,87	--	0,63	5,7	1,71	4,08
Pyren	6,19	5,98	2,65	2,66	1,79	4,60	--	2,14	10,4	2,94	7,04

Tabelle 9 : Chromatographische Auflösung von Aromaten mit unterschiedlichen mobilen Phasen und verschiedenen stationären Phasen, Partikel 3 µm, Säule 4,6 mm ID x 3 cm

Abb. 57: Kapazitätsverhältnis von Aromaten als Funktion des Molgewichts auf C18, C8

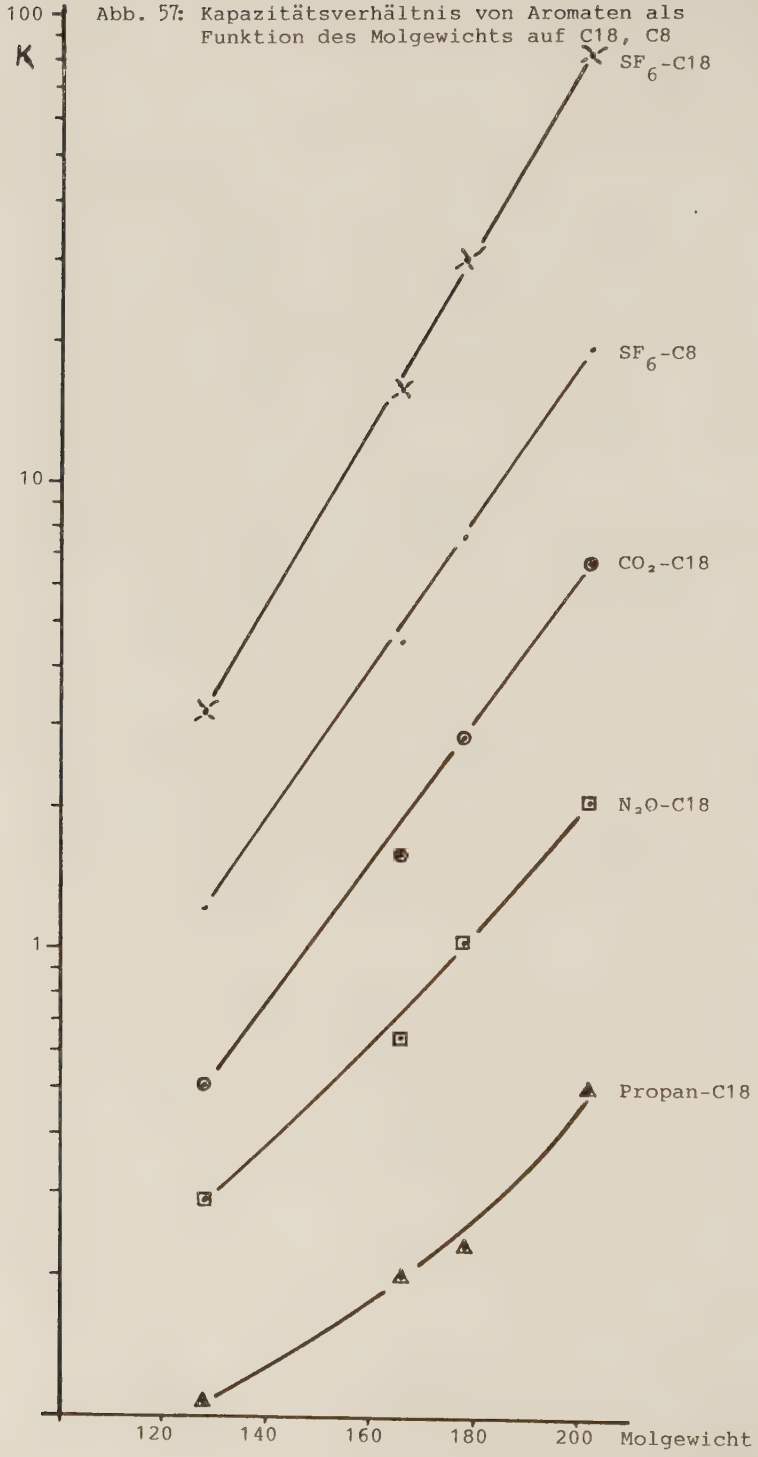
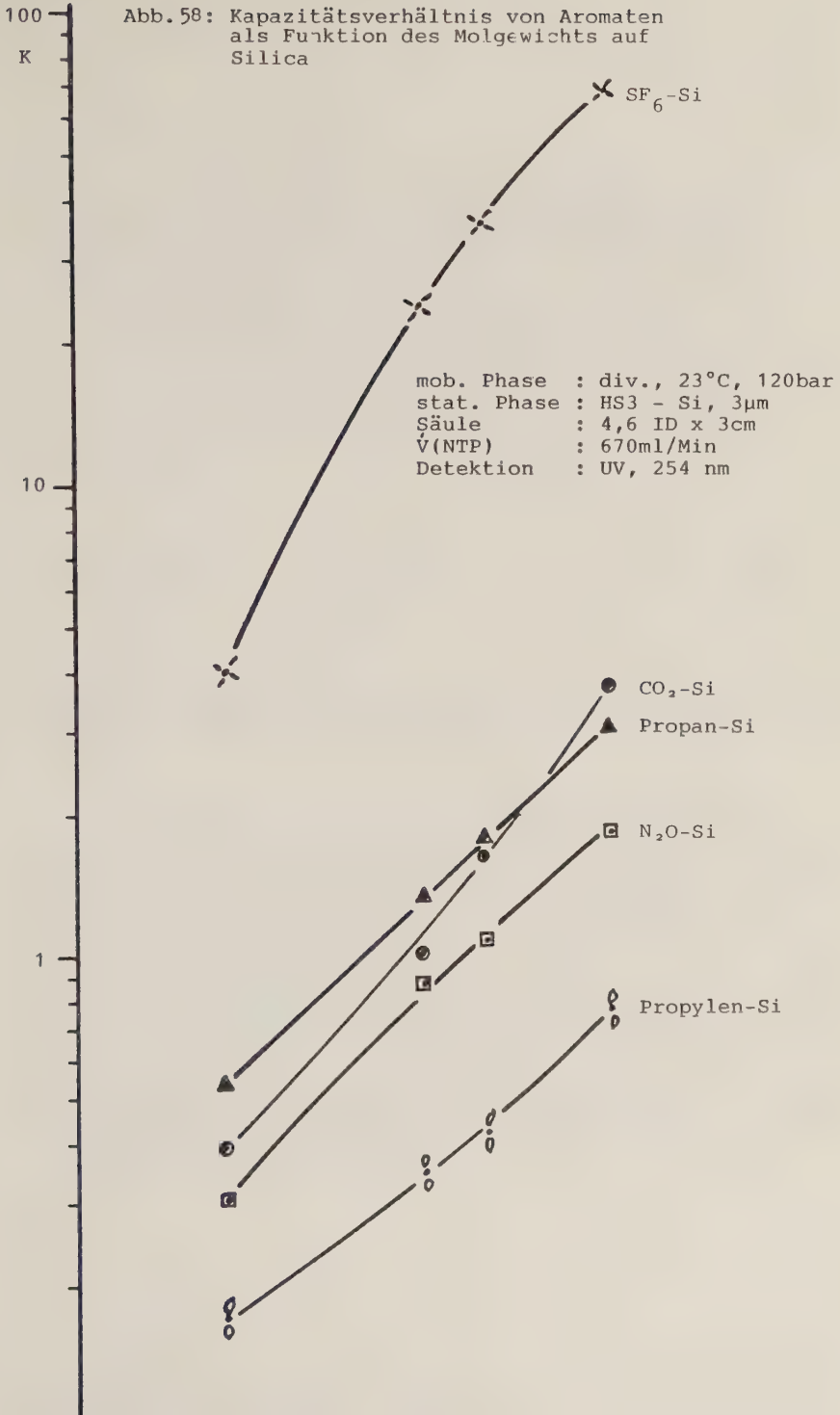


Abb. 58: Kapazitätsverhältnis von Aromaten als Funktion des Molgewichts auf Silica



5.4.7 Auswirkungen der verschiedenen mobilen Phasen, als Lösungsmittel, auf die UV - Absorption der untersuchten Aromaten.

Die UV - Spektren, der in den verschiedenen mobilen Phasen gelösten Aromaten, sind in den Abbildungen 59 bis 76 wiedergegeben. Sie geben Aufschluss über die, durch das Lösungsmittel verursachte Verschiebung des Maximums der Absorptionswellenlängen der $\pi - \pi^*$ und $n-\pi^*$ Übergänge.
Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10 : Lage der $\pi - \pi^*(1)$- und der $n - \pi^*(2)$-Adsorptionsbanden [nm] von Aromaten in verschiedenen mobilen Phasen

	Benzol		Naphthalin		Fluoren		Anthracen		Pyren		
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
CO_2	200	254	214	268	204	260	244	372	236	328	λ[nm]
N_2O	204	254	221	270	218	260	244	372	234	330	λ[nm]
Propan	202	255	208	272	204	262	246	374	236	334	λ[nm]
Propen	210	254	214	272	222	262	248	376	-	-	λ[nm]
Methanol	204	254	220	275	219	260	250	376	239	334	λ[nm]

6. Diskussion und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass die NCFC nicht nur ein nützliches Werkzeug für die Analytik besonders im Rahmen der Erforschung von Phasengleichgewichten in Vielstoffsystemen unter Druck darstellt. Neben der Gaschromatographie und der Hochdruckflüssigkeitschromatographie ist die NCFC eine Erweiterung der analytischen Möglichkeiten. Das High-Speed-Kapitel zeigt, dass die unteren zeitlichen Grenzen der analytischen Trenntechnik komplexer Substanzgemische noch nicht erreicht sind und bei entsprechender apparativer Gestaltung (z.B. Druckwellenapparaturen mit Trennsäulen, deren Partikelgrössen unter einem Mikrometer liegen) noch wesentlich verkürzte Trennzeiten, besonders für Routineanalysen denkbar sind.

Fortschritte auf diesem Gebiet würden der on-line-Analytik in der HD-Reaktionstechnik nützen, aber auch die Regelungsverfahren bei der Gasextraktion vereinfachen.
Trotz komplexer Substanzgemische können schnelle Kontrollen der Betriebsparameter erfolgen.
Kernpunkt des Fortschritts wird jedoch eine immer schnellere Datenerfassung sein.
High-Speed-Chromatogramme verlassen mit der Geschwindigkeit von Oszillogrammen den Detektor und erfordern Geräte für eine schnelle Messwerterfassung.

Bei der zukünftigen Detektorentwicklung wäre besonders an den Einsatz eines IR-Lasers (HE-NE mit 3.39 Mikrometer Wellenlänge) für die Detektion der C-H-Streckschwingung bei Kohlenwasserstoffen zu denken. Damit würde die Empfindlichkeit und der dynamische Bereich vergrössert und der Detektor in seiner Bauweise wesentlich vereinfacht.

Wie weit die Anwendung der NCFC den Einsatz der herkömmlichen Methoden für die Vermessung der Parameter von HD - Systemen ersetzen kann, ist durch den Fortschritt der NCFC - Messungen und ihre Übertragbarkeit auf Extraktions- und Reaktionsprobleme durch die weitere Entwicklung bestimmt, und gegenwärtig nicht abzusehen. Das ständig steigende Interesse an der NCFC lässt aber auch hier Fortschritte erwarten.

7.Fehlerbetrachtung

Gasvolumina

Die Gasvolumina wurden mit einem Experimentiergaszähler der Fa. Elster Mainz-Kastel gemessen. Die Messgenauigkeit beträgt laut Firmenschrift 1% vom angezeigten Wert. Die verwendete Gasuhr wurde mit einer Glasprobenahmeapparatur getestet. es ergaben sich keine grösseren Abweichungen. Die für die Überprüfung der Gasuhr benutzte Glasapparatur selbst hat einen Fehler von +/- 0.8%.

Temperaturmessung

Die verwendeten NiCr-Ni Thermoelemente wurden, bei mehreren Temperaturen, mit von der physikalisch-technischen Bundesanstalt geeichten Thermometern, verglichen. Die im Verlauf der Messungen mit den Thermoelementen gemessenen Temperaturen zeigten keine Abweichungen grösser als +/- 0.5 C vom Eichwert.

Druckmessung

Zur Druckmessung wurden Druckaufnehmer der Fa. Transmetrics vom Typ GP27 verwendet. Die Messgenauigkeit wird für diesen Typ mit +/- 1% vom Endwert angegeben. Die Druckaufnehmer wurden mit einer Druckwaage der Fa. Dreyer, Rosenkranz und Droop AG geeicht. Die Genauigkeit der Druckwaage ist mit +/- 0.05% bei 20 C angegeben. Die Reproduziebarkeit der Werte war +/- 0.8% vom Endwert.

Reprduzierbarkeit der chromatografischen Analysen

Bei chromatografischen Analysen wurden bei quantitativen Auswertungen +/- 0.5 Gew% Abweichung ermittelt. Dies entspricht einem relativen Fehler von 5%.

Literaturverzeichnis

/ 1 / Klesper,E., Corwin,A.H., Turner,D.A., J.Org.Chem. 1962,27,700

/ 2 / Zhuse,T.P., Kapelyushnikov, Russ. Patent Nr.113325, 1955

/ 3 / Giddings,J.C., Sep.Sci. 1966,1,73-80

/ 4 / Giddings,J.C., Myers,M.N., Sep.Sci., 1966, 1, 761-776

/ 5 / Giddings,J.C., Myers,M.N., Mainwaring,W.A., Science 1966, 154, 146-148

/ 6 / Sie,S.T., van Beersum,W., Rijnders,G.W.A., Sep.Sci. 1966, 1, 459-490

/ 7 / Sie,S.T., Rijnders,G.W.A., Sep.Sci. 1967, 2, 699-727

/ 8 / Sie,S.T., Rijnders,G.W.A., Sep.Sci. 1967, 2, 729-753

/ 9 / Sie,S.T., Rijnders,G.W.A., Sep.Sci. 1967, 2, 755-777

/ 10 / Sie,S.T., Rijnders,G.W.A., Anal. Chem. Acta, 1967, 38, 31-44

/ 11 / Brunner,G., Habilitationschrift, Erlangen 1978

/ 12 / Brunner,G., Dissertation, Erlangen 1972

/ 13 / Hubert,P., Vitzthum,O.G., Angew.Chemie 90, 1978, 10, 710-715

/ 14 / Zosel,K., Studiengesellschaft Kohle, Muehlheim DBP 2 005 293 (1974)

/ 15 / Kaffee-Veredelungswerk (KVW) Hamburg DOS 2 634 535 (1976)

/ 16 / Peter, S., Brunner, G., DOS 2 737 793 (1977)

/ 17 / Zosel, K., Angew.Chemie 90 (1978) 10, 702-709

/ 18 / Vollbrecht, R., Chemistry & Industry, 19.Juni 1982, 397

/ 19 / Vollbrecht, R., Vortrag vor dem Agrarausschuss des deutschen Brauerbundes Muenchen, 27.8.1981

/ 20 / Riha, R., Dissertation, Erlangen 1976

/ 21 / Peter, S., Brunner, G., Riha, R., Fette-Seifen-Anstrichmittel 78 (1976) 2, 45-50

/ 22 / Peter, S., Brunner, G., Retzlaff, B., Lecture held at the Discussion Meeting in Pisa, Sept. 1976

/ 23 / Coenen, H., Kriegel, E., Friedrich Krupp Gmbh, Essen, DOS 2 843 920 (1978)

/ 24 / Stahl, E., Quirin, K.W., Gerard, D., Fette-Seifen-Anstrichmittel 85 (1983) 12, 458-463

/ 25 / Eggers, R., Stein, W., Fette-Seifen-Anstrichmittel 86 (1984) 1, 10-16

/ 26 / Jantzen, E., Wieckhorst, O., Chem.-Ing. Technik 26 (1954) 7,392-396

/ 27 / Kreim, K., Dissertation Hamburg 1983

/ 28 / Stahl, E., et.al., Ber.Buns.Ges.Phys.Chem. 88 (1984) 9, 900-907

/ 29 / Vitzthum, O.G., Werkhoff, P., Hubert, P., J. Food Science 40 (1975) 5

/ 30 / Baumgaertel, G., Dissertation, Erlangen 1981

/ 31 / Wenger, M., Dissertation, Erlangen 1981

/ 32 / Whitehead, A.C., Williams, D.F., J.of Inst. of Fuels 48 (1975) 397

/ 33 / Gearhart, J.A., Garvin, J., Hydrocarbon Processing 55 (1976) 5,125

/ 34 / Gangoli, N., Thodos, G., Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Dev., 16 (1977) 3

/ 35 / Coenen, H., Eggers, R., Kriegel, E., Krupp Forschungsbericht, Bd.40 (1982), Heft 1

/ 36 / Stuetzer, D., Dissertation, Erlangen 1983

/ 37 / Peter, S., Brunner, G., Stuetzer, D., DOS

/ 38 / Stuetzer, D., Brunner, G., Peter, S., Fluid Phase Equilibria 10 (1983)345 -354

/ 39 / Jentoft, R.E., Gouw, T.H., J.Chromatogr., 1972, 68, 303-323

/ 40 / Jentoft, R.E., Gouw, T.H., Anal.Chem., 1976, 48, 2195-2199

/ 41 / Rogers, L.B., Niemann, J.A., Sep.Sci., 1975, 10, 517-545

/ 42 / Rogers, L.B., Graham, J.A., J.Chrom.Sci., 1980, 18, 75-84

/ 43 / Bartmann, D., Schneider, G.M., CIT, 1970, 42, 702

/ 44 / Bartmann, D., Berichte der Bunsenges., 1972, 76, 336

/ 45 / Bartmann, D., Dissertation, Bochum 1972

/ 46 / Kuenzel, J., Dissertation, Erlangen 1979

/ 47 / Gere, D., Board, R., McManigill, D., Weaver, H., Parameters of Supercritical Fluid Chromatography using HPLC Colums, 1982 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry

/ 48 / Gere, D., Board, R., McManigill, D., The Effect of Column Internal Diameter on Supercritical Fluid Chromatography with Small Particle Diameter Packed Columns, 1982 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry

/ 49 / Board, R., McManigill, D., Weaver, H., Gere, D., The Use of Modifiers in Supercritcal Fluid Chromatography with Carbon Dioxide 1982 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry

/ 50 / Wilsch, A., Feist, R., Schneider, G.M., Fluid Phase Equilibria, 10 (1983) 299

/ 51 / Peaden, P.A., Fjeldsted, J.C., Lee, M.L., Springston, S.R., Novotny, M.,Anal.Chem., 54 (1982) 1090

/ 52 / Smith, R.D., Felix, W.D., Fjeldsted, J.C., Lee, M.L., Anal.Chem., 54 (1982) 1883

/ 53 / Fjeldsted, J.C., Jackson, W.P., Peaden, P.A., Lee, M.L., J.Chromatogr.Sci., 21 (1983) 222

/ 54 / Perrut, M., Jusforgues, P., Some Full-Scale Results obtained in Preparative Supercritical Fluid Chromatography Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry

/ 55 / Penninger, J.M.L., Radosz, M., McHugh, M.A., Krukonis, V.J., Supercritical Fluid Technology, Process Technology Proceedings, 3 , Elsevier, 1985

Anhang

Abb.: 59

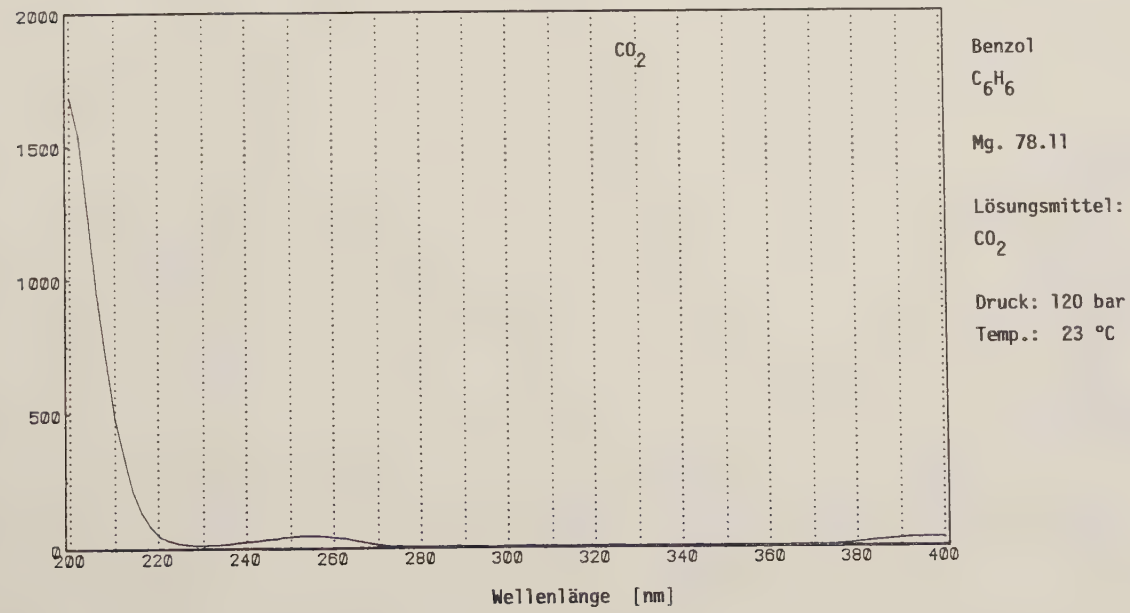
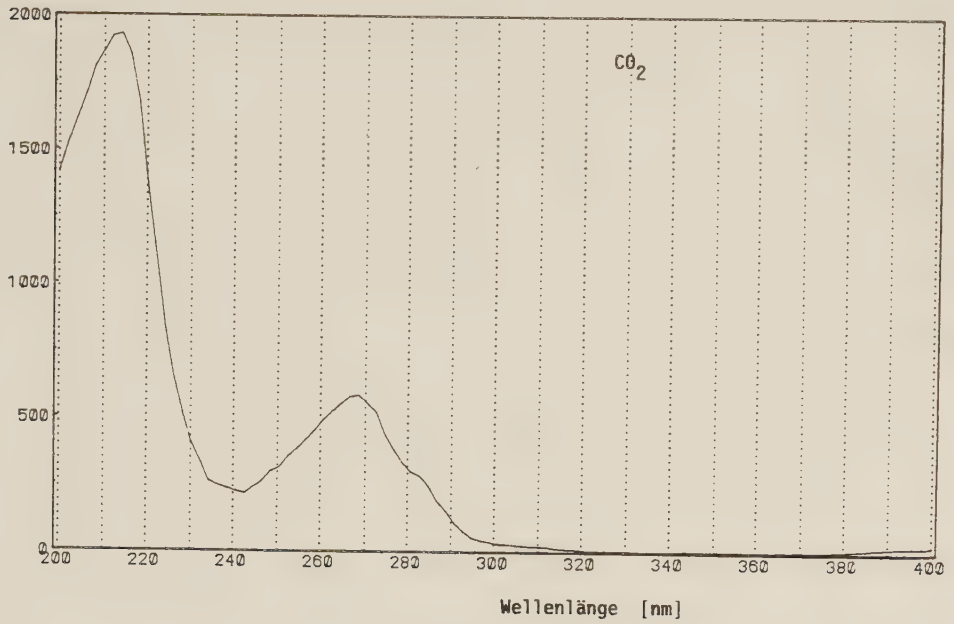

Extinktion
2000
1500
1000
500
0
CO_2
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
Wellenlänge [nm]
Benzol
C_6H_6
Mg. 78.11
Lösungsmittel:
CO_2
Druck: 120 bar
Temp.: 23 °C

Abb.: 60

Extinktion



Naphthalin

$C_{10}H_8$

MG.128.18

Lösungsmittel:

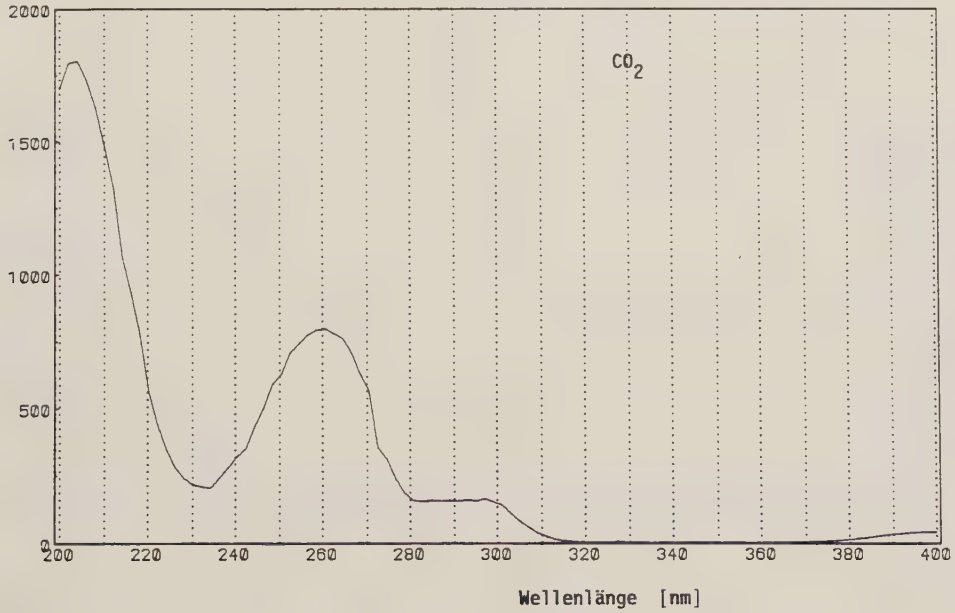
CO_2

Druck: 120 bar

Temp.: 23 °C

Abb.61

Extinktion



Fluoren

$C_{13}H_{10}$

MG.166.22

Lösungsmittel:

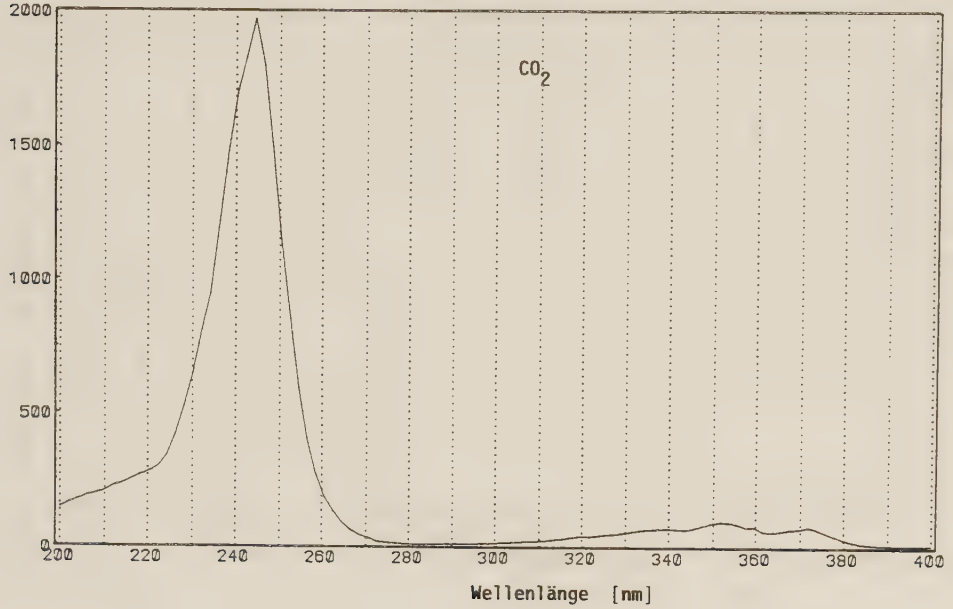
CO_2

Druck: 120 bar

Temp.: 23 °C

Abb.:62

Extinktion



Anthracen

$C_{14}H_{10}$

MG. 178.24

Lösungsmittel:

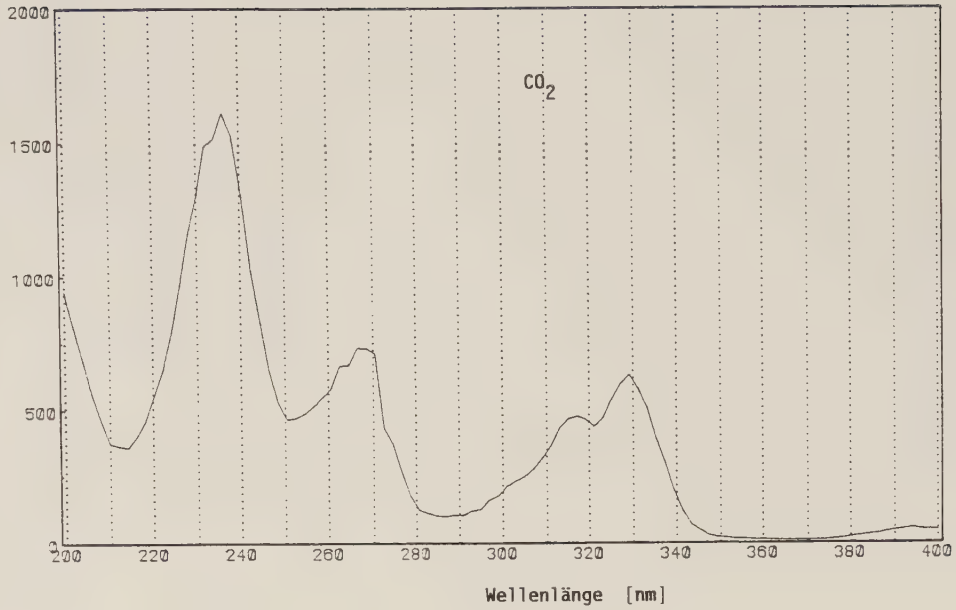
CO_2

Druck: 120 bar

Temp.: 23 °C

Abb.:63

Extinktion



Pyren

$C_{16}H_{10}$

MG.202.26

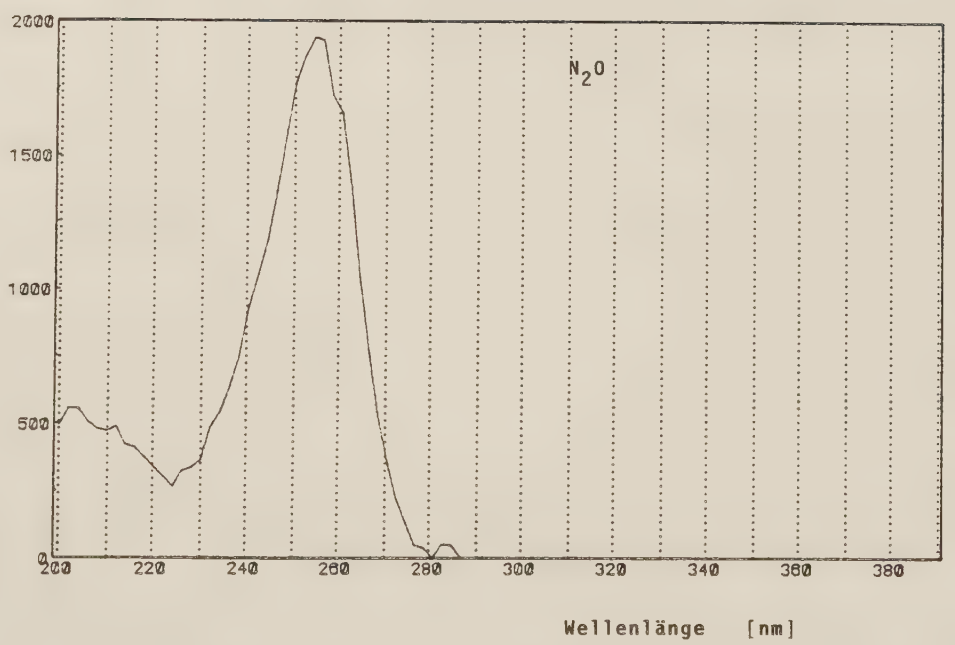
Lösungsmittel:

CO_2

Druck: 120 bar

Temp.: 23 °C

Abb. 64



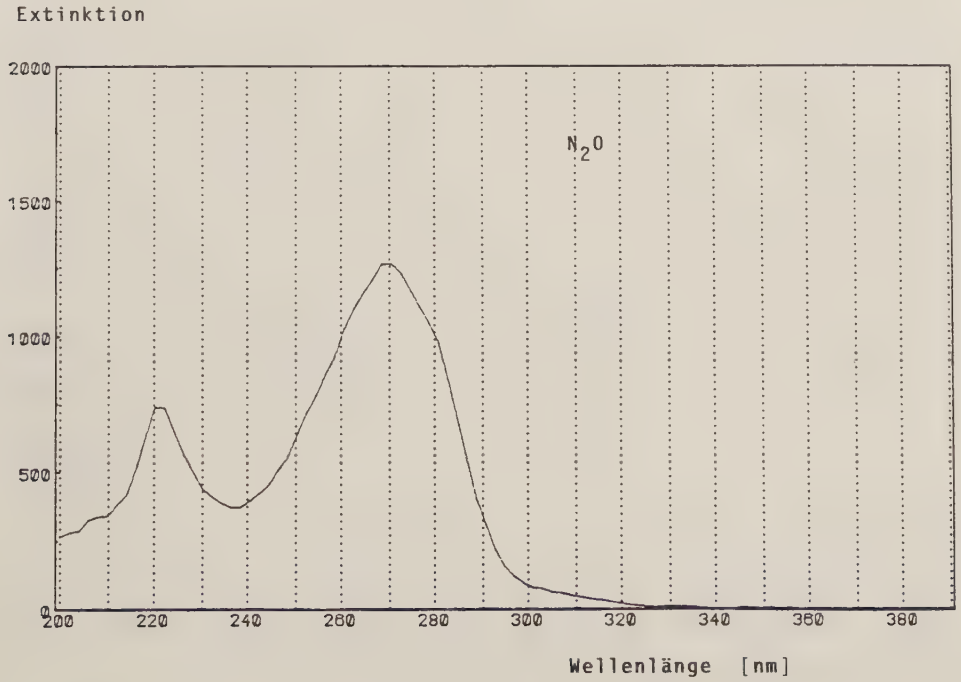
Benzol
C_6H_6

MG. 78.11

Lösungsmittel:
N_2O

Druck: 120 bar
Temp.: 23 °C

Abb.: 65



Naphthalin

$C_{10}H_8$

MG.128.18

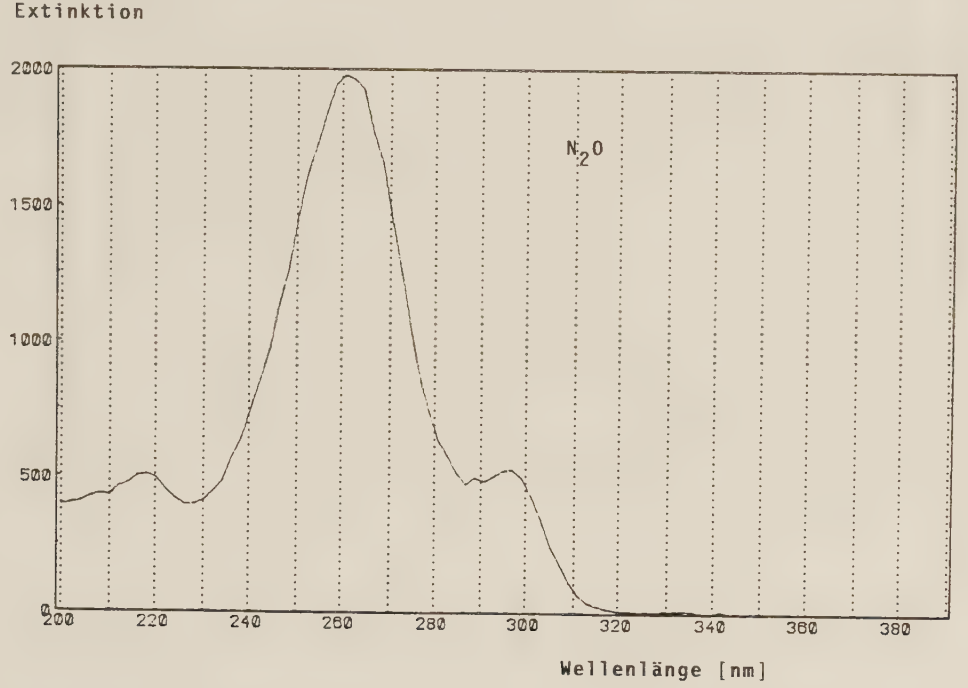
Lösungsmittel:

N_2O

Druck: 120 bar

Temp.: 23 °C

Abb.:66



Fluoren

$C_{13}H_{10}$

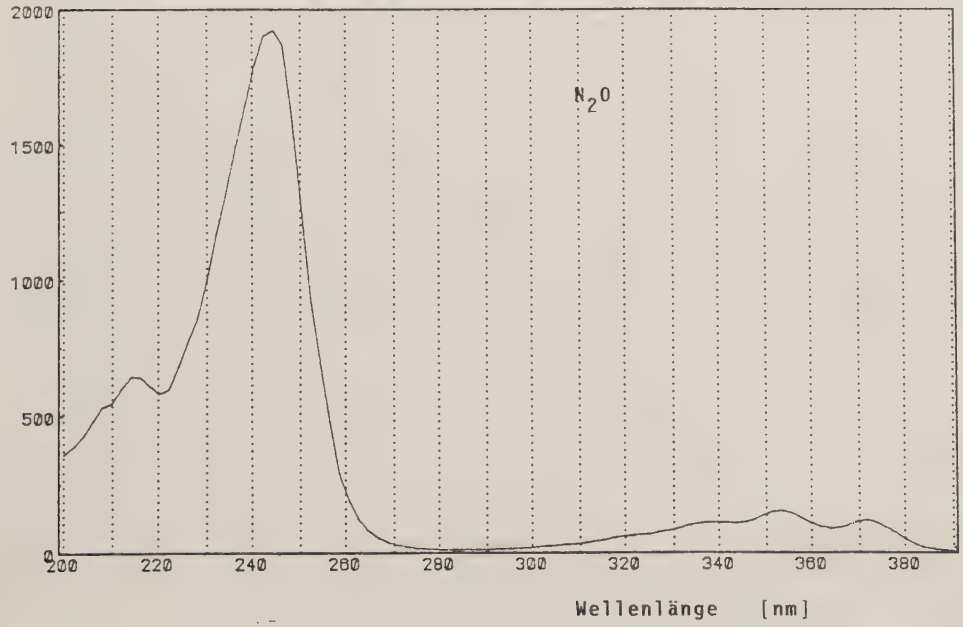
MG.166.22

Lösungsmittel:
N_2O

Druck: 120 bar
Temp.: 23 °C

Abb.: 67

Extinktion



Anthracen

$C_{14}H_{10}$

MG.178.24

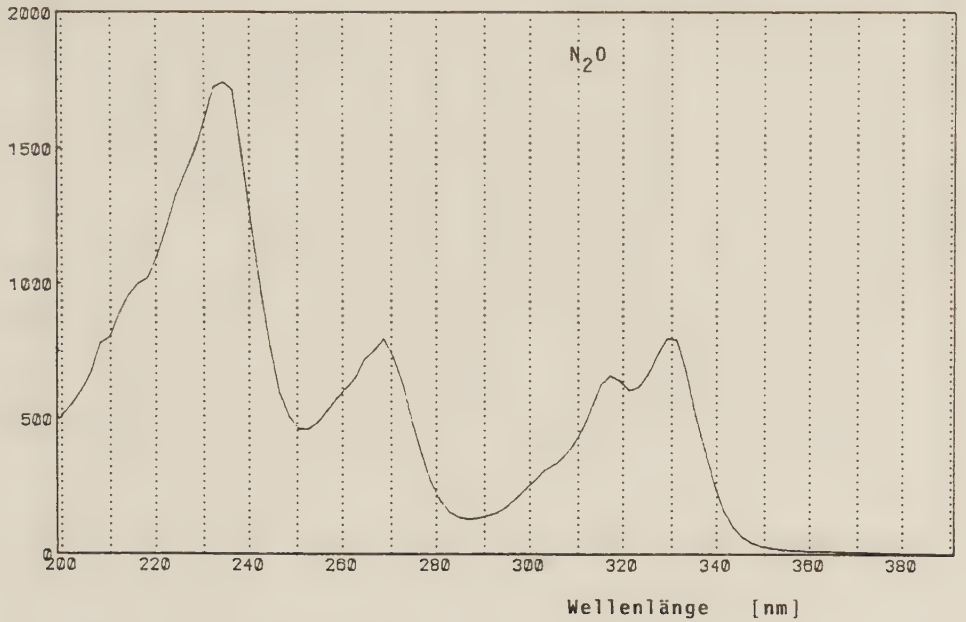
Lösungsmittel:

N_2O

Druck: 120 bar

Temp.: 23 °C

Abb.: 68



Pyren

$C_{16}H_{10}$

MG.202.26

Lösungsmittel:
N_2O

Druck: 120 bar
Temp.: 23 °C

Abb.: 69

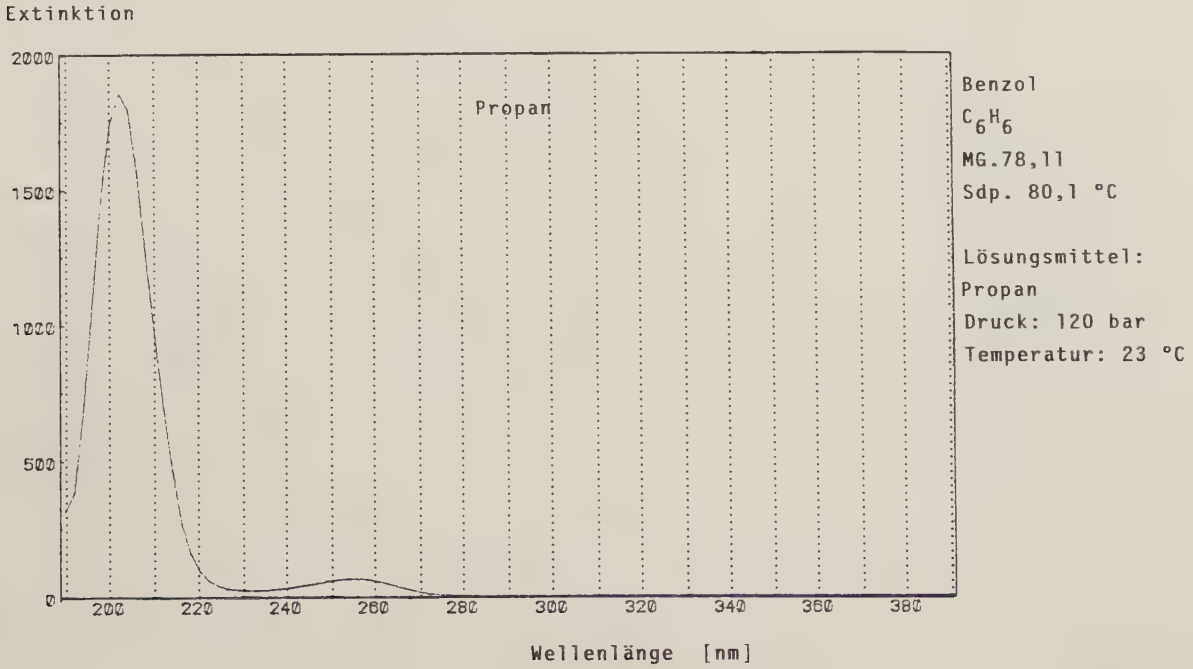

Extinktion
2000
1500
1000
500
0
Propan
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
Wellenlänge [nm]
Benzol
C_6H_6
MG.78,11
Sdp. 80,1 °C
Lösungsmittel:
Propan
Druck: 120 bar
Temperatur: 23 °C

Abb.: 70

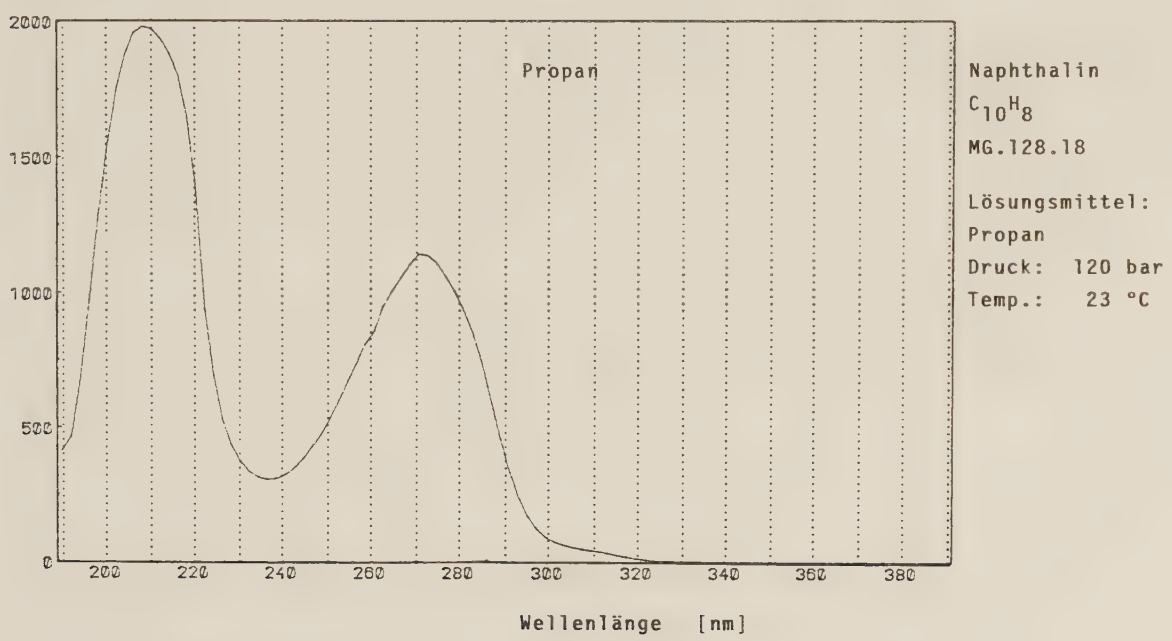
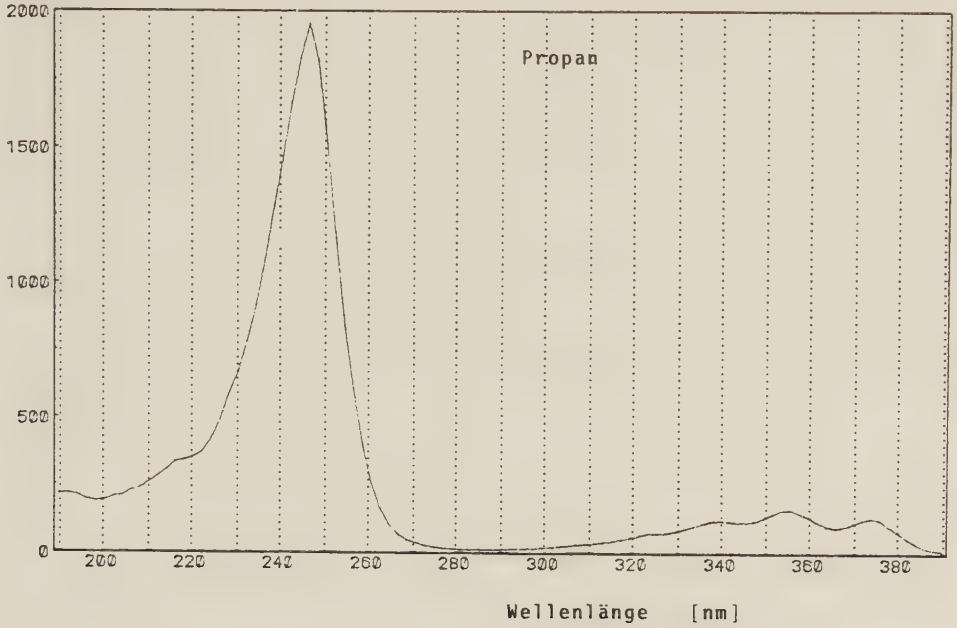

Extinktion
2000
1500
1000
500
0
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
Propan
Naphthalin
$C_{10}H_8$
MG.128.18
Lösungsmittel:
Propan
Druck: 120 bar
Temp.: 23 °C
Wellenlänge [nm]

Abb.: 71

Extinktion
2000
1500
1000
500
0
Propan
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
Wellenlänge [nm]
Fluoren
$C_{13}H_{10}$
MG.166.22
Lösungsmittel:
Propan
Druck: 120 bar
Temp.: 23 °C

Abb.: 72

Extinktion



Anthracen

$C_{14}H_{10}$

MG.178.24

Lösungsmittel:
Propan

Druck: 120 bar
Temp.: 23 °C

Abb.: 73

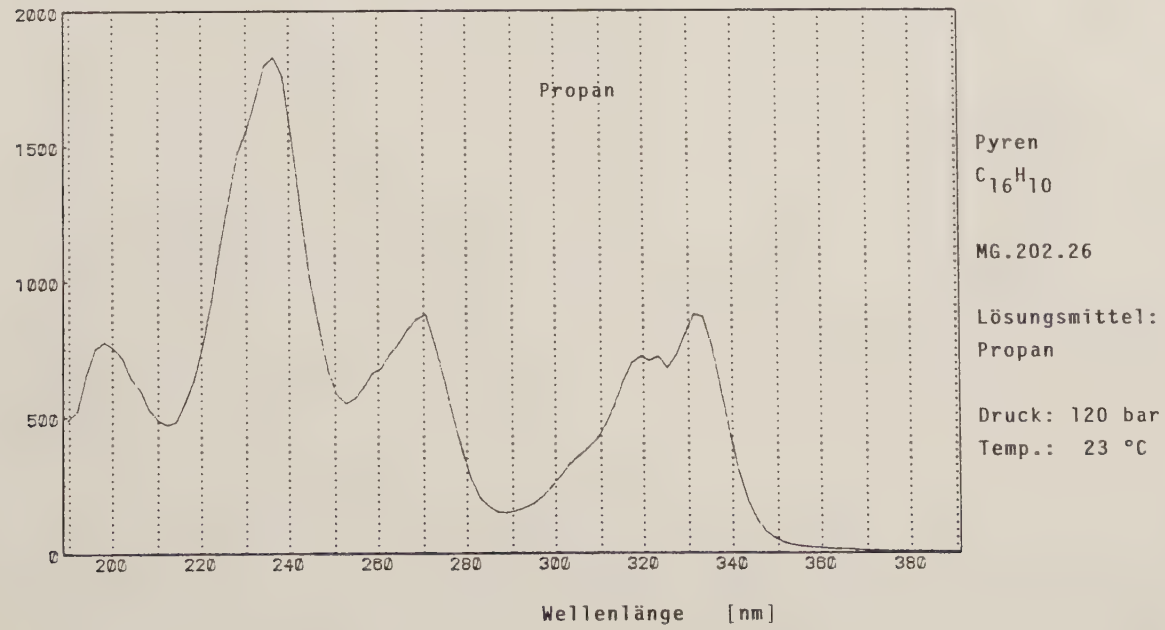
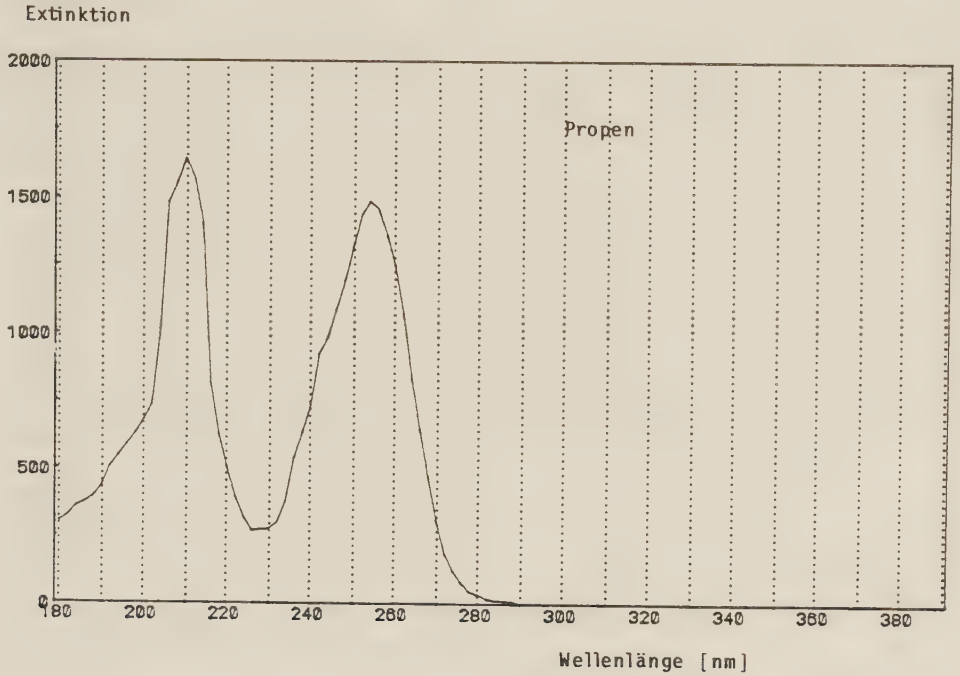

Extinktion
2000
1500
1000
500
0
Propan
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
Wellenlänge [nm]
Pyren
$C_{16}H_{10}$
MG.202.26
Lösungsmittel:
Propan
Druck: 120 bar
Temp.: 23 °C

Abb.: 74



Benzol

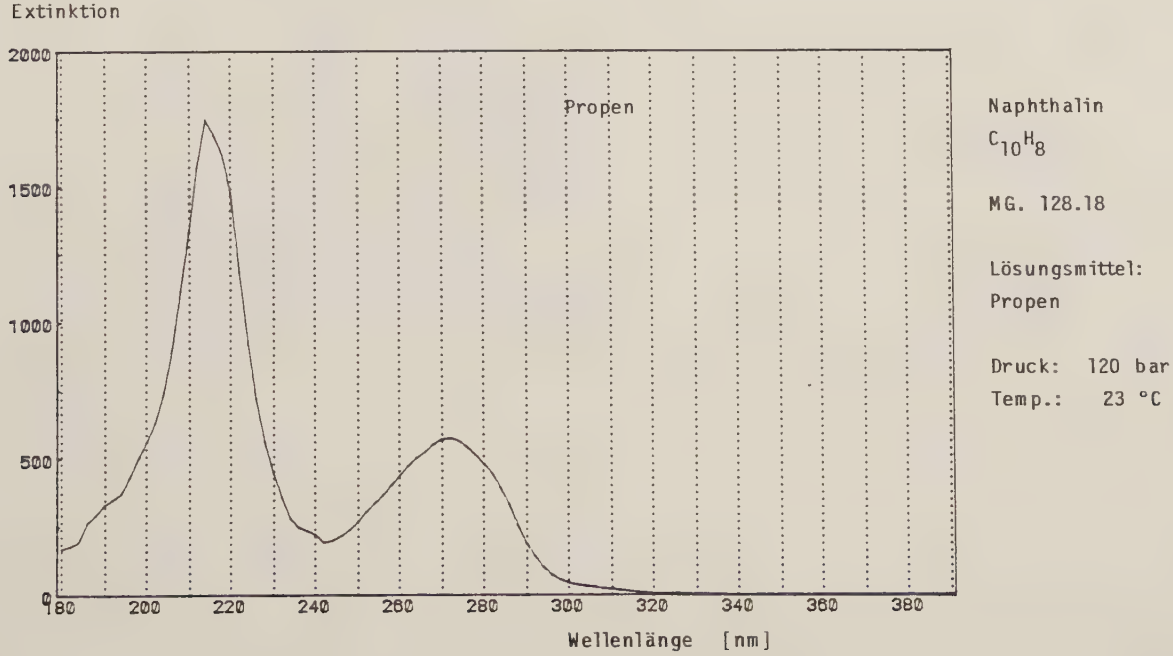
C_6H_6

MG. 78.11

Lösungsmittel:
Propen

Druck: 120 bar
Temp.: 23 °C

Abb.:75



Naphthalin

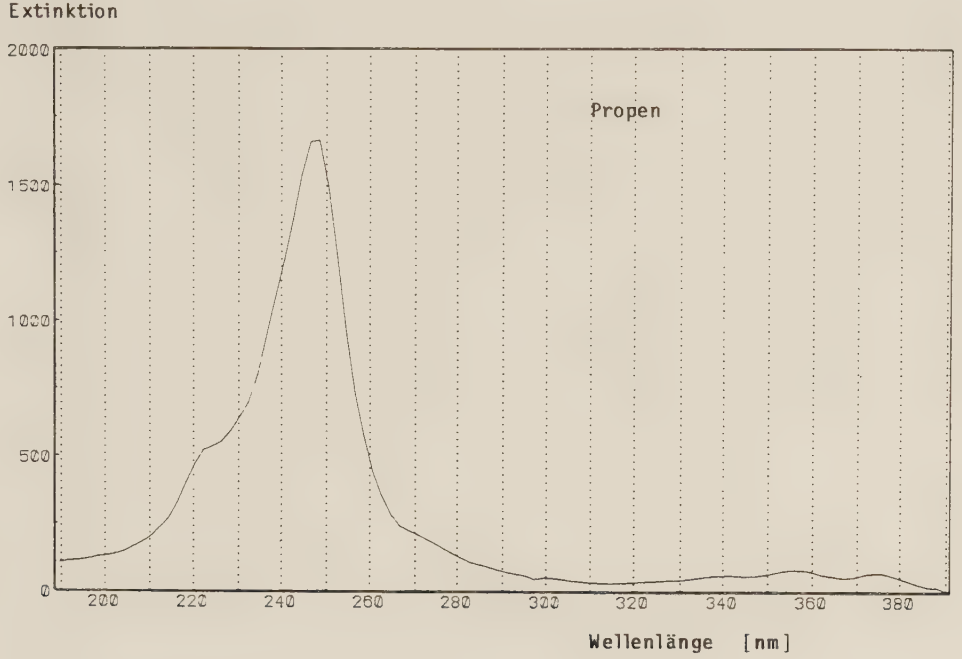
$C_{10}H_8$

MG. 128.18

Lösungsmittel:
Propen

Druck: 120 bar
Temp.: 23 °C

Abb.: 76



Anthracen

$C_{14}H_{10}$

MG. 178.24

Lösungsmittel:
Propen

Druck: 120 bar
Temp.: 23 °C

Lebenslauf

8.6.1946	in Nürnberg geboren
1952 - 1960	Volksschule in Nürnberg
1960 - 1963	Berufsschule in Nurnberg
1960 - 1963	Lehre im Bäckerhandwerk
1963	Gehilfenprüfung
1966	Meisterprufung
1963 - 1967	Abendrealschule Mittl. Reife
1967 - 1968	Wehrdienst
1968 - 1970	Staatl. Techn. Tagesschule Berlin Bäckereitechnik
1970 - 1972	TFH - Berlin Lebensmittel-Technologie Abschl. Ing. grad.
1972	Schweisstechnische Lehr und Versuchsanstalt - Berlin Abschl. Schweissfachingenieur
1972 - 1982	Studium an der Universität Erlangen - Nürnberg Abschl. Diplomchemiker
1978 - 1982	Techn. Angestellter am Institut für Technische Chemie II
1982 - 1986	Wissenschaftlicher Assistent

COPY PRINT
Klaus Feller
Marquardsenstr. 21
8520 Erlangen
Tel.: 0 91 31 / 24 220